

**Metallierte Phosphorylide -**  
**Der Einfluß von Substituenten auf Bindungsverhältnisse und**  
**Reaktivität**

Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem  
Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

Karsten Korth  
aus Berlin

Marburg / Lahn 1999



Für meine Eltern

Vom Fachbereich der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 18.10.1999  
angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Sundermeyer

Zweitgutachter: Prof. Dr. J. Lorberth

Tag der mündlichen Prüfung: 27.10.1999

## **Danke!**

Herrn Prof. Dr. J. Sundermeyer danke ich für die interessante Themenstellung, seine stetige Unterstützung und Diskussionsbereitschaft sowie die ausgezeichneten Rahmenbedingungen während der Zeit in Marburg.

Besonders möchte ich mich bei Andrea bedanken, ohne deren Hilfe keine der Kristallstrukturen zustande gekommen wäre. Ich möchte mich ebenfalls bei Holger bedanken, ohne dessen Rechenkünste ein wichtiger Teil dieser Arbeit fehlen würde.

Allen früheren und jetzigen Mitgliedern des Arbeitskreises 44 sowie Simone und Inga danke ich für die gute Zusammenarbeit, das harmonische Arbeitsklima und die gegenseitige Anteilnahme in schwierigen Zeiten. Unsere fußballerischen Erfolge während der Marburger Zeit werden ewig und unvergessen in den Pokalen des Fachbereichs eingraviert bleiben. Für das Korrekturlesen der Arbeit möchte ich mich ganz herzlich bei allen auf E4 bedanken, besonders aber bei Inga und Klaus. Danke!

Dem Graduiertenkolleg „Metallorganische Chemie“ danke ich sehr für die Gewährung eines Promotionsstipendiums. Die Atmosphäre im Graduiertenkolleg habe ich immer als sehr stimulierend und angenehm empfunden, dafür möchte ich mich an dieser Stelle stellvertretend bei Prof. R. W. Hoffmann und den studentischen Sprechern des Kollegs Matthias und Thomas herzlich bedanken.

Ohne die angenehme Zusammenarbeit mit der NMR-Abteilung des Fachbereiches wäre die Zeit in Marburg um einiges Schöne ärmer gewesen. Daher möchte ich mich bei Prof. S. Berger und Fr. Dr. R. Gschwind wie auch bei Andy, Christian, Gerd, Niels, Robert und der gute Seele des DRX400 Alphonse ganz herzlich für die lehrreichen, angenehmen Jahre an und unter den Geräten bedanken.

Auch den anderen Service-Abteilungen des Fachbereichs, besonders den Glasbläsern und der Feinmechanischen Werkstatt sei an dieser Stelle für ihren nimmermüden Eifer und ihre Zuverlässigkeit bei der Erfüllung der notwendigen Aufgaben mein Dank ausgesprochen.

Ich denke auch gern an die unterhaltsamen Doppelkopfrunden mit Frank, Roland und Thomas zurück – egal ob Re oder Kontra, es waren immer interessante und amüsante Abende!

Bei den beiden Praktikanten Thomas Zimmermann und Christoph Behrens möchte ich mich für Ihr Interesse und Engagement während der Vertiefungsausbildung bedanken.

Die „Heimat“ - Fahrten nach Berlin waren immer ein besonderes Ereignis, daher danke ich an dieser Stelle meinen Eltern (ohne deren Unterstützung vieles nicht möglich gewesen wäre) meinen Brüdern sowie Bettina und Olrik ganz herzlich für Ihre Unterstützung und Freundschaft.



<b>Einleitung</b>	1
Die Bindungsverhältnisse in Phosphoryliden	4
Motivation und Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit	8
 <b>A Untersuchungen zu Substituenteneffekten an silyl-, stannyl-, iod-, titanyl- und rhenylsubstituierten Phosphoryliden</b>	
 <b>1. Untersuchungen an silyl- und iods substituierten Phosphoryliden</b>	
1.1 1-Iod-methylen-triphenylphosphoran, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$ <b>1</b>	10
1.1.1 Spektroskopische Daten	13
1.1.2 Die Molekülstruktur von <b>1</b>	13
1.1.3 Fazit	15
1.2 1-(Trimethylsilyl)-methylen-triphenylphosphoran, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ <b>5</b>	15
1.2.1 Spektroskopische Eigenschaften	16
1.2.2 Die Molekülstruktur von <b>5</b>	17
1.2.3 Diskussion der $\text{C}_{\text{ylid}}$ -Silizium Bindung	18
Vergleich mit Silaethenen	18
Vergleich mit silyl stabilisierten Carbanionen	19
1.2.4 Fazit	21
1.3 1-(Trimethylsilyl)-1-iod-methylen-triphenylphosphoran, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$ <b>10</b>	21
1.3.1 Spektroskopische Daten	23
1.3.2 Die Molekülstruktur von <b>10</b>	23
1.3.3 Fazit	25
1.4 Vergleich mit berechneten Modellstrukturen	28
1.4.1 1-Iod-methylen-trivinylphosphoran <b>12</b>	28
1.4.2 1-Trimethylsilyl-methylen-trivinylphosphoran <b>13</b>	29
1.4.3 1-Iod-1-trimethylsilyl-methylen-trivinylphosphoran <b>14</b>	30
1.4.4 Diskussion der erhaltenen Ergebnisse	31
Die Natur der $\text{C}_{\text{ylid}}$ -Silizium-Bindung	31
Die Natur der $\text{C}_{\text{ylid}}$ -Iod-Bindung	34
Die Natur der $\text{C}_{\text{ylid}}$ -P-Bindung	35

1.5	Zusammenfassung der Untersuchungen an iod- und trimethylsilylsubstituierten Phosphoryliden	36
<b>2</b>	<b>1,1-Bis(trimethylstannyl)-methylen-triphenylphosphoran, <math>\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2</math> <b>15</b></b>	<b>38</b>
2.1	Spektroskopische Eigenschaften	38
2.2	Die Molekülstruktur von <b>15</b>	39
2.3	Fazit	41
<b>3</b>	<b>1-(Cyclopentadienyl-dichloro-titanyl-) methylen-triphenylphosphoran, <math>[\text{CpTiCl}_2\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]</math> <b>91</b></b>	<b>41</b>
3.1	Spektroskopische Eigenschaften	43
3.2	Die Molekülstruktur von <b>91</b>	43
3.3	Fazit	45
<b>4</b>	<b>1-Tri(<sup>t</sup>butylimido)rhenyl-1-(trimethylstannyl)-methylen-triphenylphosphoran, <math>[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{SnMe}_3)=\text{PPh}_3\}]</math> <b>18</b></b>	<b>46</b>
4.1	Spektroskopische Eigenschaften	47
4.2	Die Molekülstruktur von <b>18</b>	48
4.3	Fazit	51
<b>5</b>	<b>1-Tri(<sup>t</sup>butylimido)rhenyl-1-iod-methylen-triphenylphosphoran, <math>[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{I})=\text{PPh}_3\}]</math> <b>20</b></b>	<b>52</b>
5.1	Spektroskopische Eigenschaften	54
5.2	Die Molekülstruktur von <b>20</b>	55
5.3	Fazit	57
<b>6</b>	<b>1-Tri(<sup>t</sup>butylimido)rhenyl-1-(dichlormethylsilyl)-methylen-triphenylphosphoran, <math>[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{SiMeCl}_2)=\text{PPh}_3\}]</math> <b>27</b></b>	<b>58</b>
6.1	Spektroskopische Eigenschaften	58
6.2	Die Molekülstruktur von <b>27</b>	58



6.3	Fazit	62
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse zu Substituenteneffekten an Phosphoryliden</b>	63
7.1	Der Einfluß des Protons	63
7.2	Der Einfluß von Silyl-Substituenten	63
7.3	Der Einfluß von Stannyl-Substituenten	64
7.4	Der Einfluß des Iod-Substituenten	64
7.5	Der Einfluß des [CpTiCl <sub>2</sub> ]-Komplexfragments	64
7.6	Der Einfluß des [Re(N <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> ]-Komplexfragments	65
<b>B.</b>	<b>Untersuchungen zur Reaktivität von metall- bzw. metalloid-substituierten Phosphoryliden</b>	66
<b>1</b>	<b>Untersuchungen zum Substituentenaustausch an silyl- und stannyl-substituierten Phosphoryliden</b>	66
1.1	Einleitung	66
1.2	Diskussion der eigenen Ergebnisse	69
1.2.1	Untersuchungen zum Austausch der Trimethylsilylgruppe an Phosphoryliden	70
1.2.2	Untersuchungen zum Austausch von Stannyl-Substituenten an Phosphoryliden	72
1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse zum Transmetallierungsverhalten von silyl- und stannylsubstituierten Phosphoryliden	78
<b>2</b>	<b>Untersuchungen zur Reaktivität von metallierten Phosphoryliden gegenüber Aldehyden</b>	
2.1	Einleitung	80
2.2	Diskussion der Ergebnisse	85
2.3	Zusammenfassung	99
<b>3</b>	<b>Untersuchungen zu Cyclometallierungsreaktionen an metallierten Phosphoryliden</b>	
3.1	Einleitung	100

3.1.1	Die Synthese von $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}_3]$ <b>53</b>	101
3.1.2	Die Molekülstruktur von $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}_3]$ <b>53</b>	101
3.2	Die thermisch induzierte Cyclometallierung an $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}_3]$ <b>53</b>	104
3.2.1	Molekülstruktur von $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{(\text{CH}_2\text{-PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4))_2\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}\}]$ <b>56</b>	107
3.3	Fazit	109
3.4	Vergleich der C-H Aktivierungen an $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}_3]$ und $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}_2(\text{NH}^t\text{Bu})]$	109
3.5	Literaturbekannte Cyclometallierungen an Phosphoryliden	111
3.6	Zusammenfassung der Ergebnisse	114
<b>4</b>	<b>Untersuchungen zur Corey-Schlosser-Kontroverse über <math>\alpha</math>-lithiierte Phosphorylide</b>	
4.1	Einführung	116
4.2	Diskussion der Problemlösungsansätze	120
4.3	Aufgabenstellung	120
4.4	Die Reaktion verschiedener Phosphorylide mit t-BuLi	120
4.4.1	Die Reaktion von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ mit t-BuLi	120
	Fazit	126
4.4.2	Die Reaktion von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ mit t-BuLi	127
4.4.3	Die Reaktion von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Me})\text{H}$ mit t-BuLi	128
4.5	Diskussion der Ergebnisse der Metallierungsexperimente	130
4.5.1	Die dirigierte ortho-Metallierung (DOM)	130
4.5.2	Der Vergleich der DOM-Reaktion mit den erhaltenen Ergebnissen	132
4.6	Lithiierungsexperimente an $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CD}_2$	133
4.7	Zusammenfassung der Ergebnisse	136
<b>5</b>	<b>Untersuchungen zur Reaktivität von <math>[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]</math> gegenüber elektrophilen Heterokumulenen</b>	
5.1	Einleitung	138
5.2	Die Reaktion von $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$ <b>19</b> mit $\text{Ph}_2\text{CCO}$	141
5.2.1	Die Molekülstruktur von <b>88</b>	143
5.2.2	Fazit	145

5.3	Die Reaktion von $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$ <b>19</b> mit $\text{CS}_2$	145
5.3.1	Die Molekülstruktur von <b>86</b>	147
5.3.2	Fazit	149
5.4	Die Reaktion von $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$ <b>19</b> mit $t\text{-BuN}=\text{C}=\text{O}$	149
5.4.1	Die Molekülstruktur von <b>89</b>	151
5.4.2	Fazit	154
<b>5.5</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse der Addition von Heterokumulenen an <math>[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]</math></b>	<b>155</b>
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>156</b>
	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>165</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>208</b>

---

## Verzeichnis der im experimentellen Teil beschriebenen Verbindungen

---

Es werden auch Verbindungen aufgeführt die grundsätzlich bekannt, aber in der vorliegenden Arbeit erstmalig isoliert und analytisch beschrieben wurden.

Nr.	Verbindung	Seite
1	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$	168
3	$[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_2\text{I}]^+ \text{I}^-$	169
5	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	170
10	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$	171
15	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$	173
18	$[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{SnMe}_3)=\text{PPh}_3\}]$	174
19	$[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$	175
20	$[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{I})=\text{PPh}_3\}]$	176
26	$[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{Li})=\text{PPh}_3\}]$	177
27	$[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{SiMeCl}_2)=\text{PPh}_3\}]$	178
32	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{H}$	180
33	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMeCl}_2)\text{I}$	181
35	$[\text{Re}(\text{NMes})_3\{\text{C}(\text{I})=\text{PPh}_3\}]$	182
37	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	183
38	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{H})(\text{SnMe}_3)$	184
39	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$	185
40	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$	186

41	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnCl}_3)_2$	187
44	$[\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)]\text{Li}$	189
46	$[\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Li}$	190
47	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$	191
48	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)\text{I}$	192
53	$[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CH}=\text{PPh}_3)_3]$	193
56	$[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{(\text{CH}_2-\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4))_2(\text{CH}=\text{PPh}_3)]$	194
69	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{Li})\text{Ph}_2\text{P}=\text{CH}_2$	195
80	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{Li})\text{Ph}_2\text{P}=\text{CHMe}$	196
83	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{Li})\text{Ph}_2\text{P}=\text{CD}_2$	197
86	$[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{-\text{S}-\text{C}(\text{S})-(\text{CH}=\text{PPh}_3)\}]$	198
88	$[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{-\text{CPh}_2-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}=\text{PPh}_3)\}]$	199
89	$[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{-\text{C}\{\text{C}(\text{O})-\text{NH}^t\text{Bu}\}=\text{PPh}_3\}]$	200
91	$[\text{CpTiCl}_2\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$	201
94	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnPh}_3)\text{H}$	203
96	1, 3 Diphenylallen	204
97	1,3-Di(4-methoxy-phenyl)-allen	204
98	1,3-Di(4-brom-phenyl)-allen	205
99	1,3-Di(Trifluoromethyl)- 1,3-di(phenyl)- allen	206

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Ar	Arylrest
n-Bu	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ( <i>n</i> -Butyl)
t-Bu	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ( <i>tert</i> -Butyl)
Cp	$\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)
$\delta$	chemische Verschiebung
d	Dublett
DME	1,2-Dimethoxyethan
Dip	2,6- <i>i</i> PrC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (2,6-Diisopropylphenyl)
Et	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (Ethyl)
Ether	Et <sub>2</sub> O (Diethylether)
exc.	Überschuß
Hz	Hertz
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
im Vakuum	im Ölpumpenvakuum ca. 10 <sup>-2</sup> mbar
J	Kopplungskonstante
L	neutraler 2-Elektronen-Ligand
M	Metall (allg. falls nicht weiter spezifiziert)
MHz	MegaHertz
Me	CH <sub>3</sub> (Methyl)
Mes	2,4,6-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (Mesityl)
MO-Theorie	Molekülorbital-Theorie
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (Phenyl)
ppm	parts per million
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
py	Pyridin
R	Alkylrest
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
VB-Theorie	Valence-Bond-Theorie
X	monoanionischer 2-Elektronen-Ligand

Literaturhinweise sind durch Zahlen in eckigen Klammern [Zahl] gekennzeichnet.

Verbindungen sind durch fettgedruckte Zahlen **1** symbolisiert.

Die in dieser Arbeit einheitlich gewählte Formulierung einer [M=NR]-Doppelbindung schließt den typischerweise hohen Dreifachbindungsanteil [M≡NR] zu d-elektronenarmen Metallzentren mit ein.

## **Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht:**

### **Vorträge:**

1. „New reaction pathways to transition metal phosphorus ylide complexes“; Oktober 1997, Edersee-Workshop „Advanced organometallic chemistry“ des Graduiertenkollegs Marburg
2. „Metallorganischen Transformationen an Phosphorylidkomplexen“, Juli 1998, Münster, Doktoranden-Workshop der Arbeitskreise G. Erker, H. Werner, L. Gade, E. Hahn und J. Sundermeyer
3. „Metallierte Phosphorylide als Template für C-C-Verknüpfungsreaktionen“, Oktober 1998, Marburg, Doktorandensymposium von DFG-Sonderforschungsbereichen mit metallorganischem Schwerpunkt der Universitäten Heidelberg, Würzburg und Marburg
4. „Sind metallierte Phosphorylide aktivierte oder stabilisierte Carbanionen?“ Oktober 1998, Berlin, 1. Gemeinsamer Workshop der Graduiertenkollegs Berlin und Marburg

### **Poster:**

1. „Iodo-trimethylsilyl-triphenylmethylenphosphorane - A molecule of synthetic and theoretical interest“, April 1998, München, „IV. Münchener Silicon-Tage“
2. „Unexpected ylide rearrangement of tantalum imide complexes“, August 1998, München, „XVII<sup>th</sup> Conference of Organometallic Chemistry“
3. „Reactions of a Transition Metal Tuned Phosphorus Ylide with Different Types of Electrophiles“, Juli 1999; Brighton/ UK, „5<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Chemistry“

### **Publikationen:**

„Iodo-trimethylsilyl-triphenylmethylenphosphorane - A molecule of synthetic and theoretical interest“,  
in „Organosilicon Chemistry IV - From Molecules to Materials“  
Tagungsband der IV. Münchner Silicon-Tage - im Druck





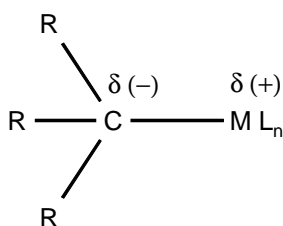
---

# Einleitung

---

Die überwältigende Mehrzahl der Transformationen der organischen und metallorganischen Synthesechemie besteht aus Additionsreaktionen von zwei polarisierten Reaktionszentren oder funktionellen Gruppen [1].

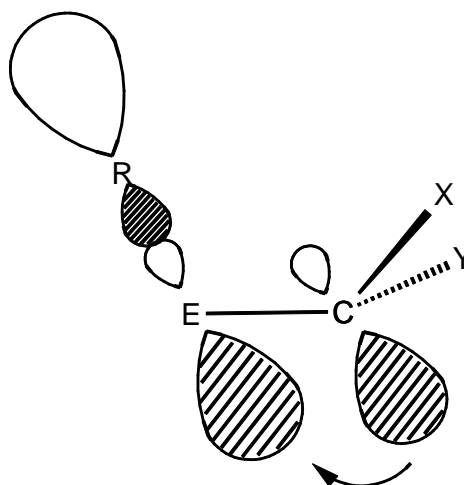
In der metallorganischen Chemie besteht das negativ polarisierte Molekül oft aus einem Carbanion R, das durch ein elektropositives Metallion stabilisiert wird. Die Natur der Metall-Kohlenstoffbindung C-M beeinflusst die Reaktivität und Selektivität der metallorganischen Verbindung  $R_3C-M$  gegenüber elektrophilen Substraten [1].



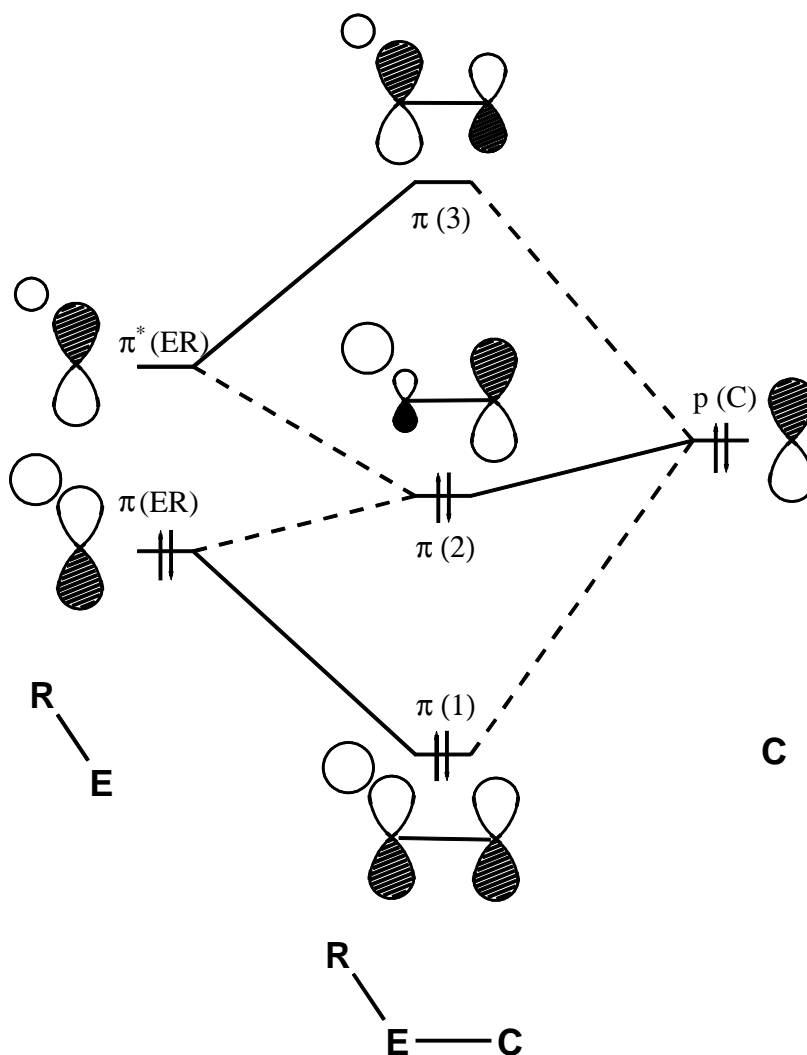
Neben dem Einfluß von Metallkationen ist jedoch auch das Substituentenmuster am Carbanion von entscheidender Bedeutung für die Stabilität, Selektivität und Reaktivität des Kohlenstoffnukleophils. Die speziellen Substituenteneffekte von Elementen der 3. Periode auf Carbanionen sind bereits ausgiebig durch experimentelle wie auch theoretische Arbeiten untersucht worden [2, 3, 4, 5, 6].

Zahlreiche metallorganische Reagenzien basieren auf der Grundlage, daß Silizium-, Phosphor- und Schwefelsubstituenten in der Lage sind, eine negative Ladung an Kohlenstoffatomen besonders gut zu stabilisieren. Etablierte Reaktionen sind die *Peterson-Olefinierung* [7, 8], Umpolungsreaktionen nach *Corey-Seebach* [9, 10] oder auch *Wittig-Horner-* bzw. *Wadsworth-Emmons-Reaktionen* [11, 12, 13]. Die Reaktivität von Carbanionen wird durch die Elektronegativität, die Polarisierbarkeit oder auch die Verfügbarkeit von energetisch günstig gelegenen d-Orbitalen in den Substituenten bestimmt [2]. Sterische Hinderung oder hyperkonjugative Effekte spielen ebenfalls eine wichtige Rolle [2].

In carbanionischen Molekülen kann durch eine spezielle  $\pi$ -Wechselwirkung mit Silizium-, Phosphor- oder Schwefelsubstituenten eine Stabilisierung des negativ geladenen Kohlenstoffatoms durch das tiefliegende LUMO (z.B. ein  $\sigma^*$ -Hybridorbital) eines der benachbarten Substituenten (E) erreicht werden (Abb. 1) [6, 3]. Diese Orbitalwechselwirkung wird in der Valence-Bond Theorie als negative Hyperkonjugation bezeichnet (Abb. 1).



**Abb. 1.** Modell der negativen Hyperkonjugation nach der VB-Theorie.



**Abb. 2.** Schematische Darstellung der negativen Hyperkonjugation entsprechend der MO-Theorie [6].

In der Molekülorbitaltheorie ist die negative Hyperkonjugation durch entsprechende Term-schemata (Abb. 2) qualitativ beschreibbar [3, 6, 14, 15]. Die Abbildung 2 zeigt die Wechselwirkung des "lone pairs" eines Anions  $\{p(C)\}$  mit einem besetzten  $\pi_{(ER)}$ - und dem dazugehörigen leeren  $\pi_{(ER)}^*$ -Orbital. Dadurch entstehen drei neue Orbitale, von denen  $\pi_{(1)}$  und  $\pi_{(2)}$  besetzt sind und somit eine Nettostabilisierung des Systems bewirken. Der Betrag der Stabilisierung wird durch die relative Lage und das Ausmaß der Einbindung des  $\pi_{(ER)}^*$ -Orbitals bestimmt [6].

In ylidischen Molekülen (Ylid = inneres Salz mit Kohlenstoff als Anion, vgl. Römpp [16]) stellt die durch negative Hyperkonjugation beschreibbare  $\pi$ -Bindung von einem Carbanion zu einem positiv geladenen Heteroatom das zentrale Strukturelement dar.

Die Bezeichnung „Ylid“ wurde gewählt, weil der entsprechenden Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung anfangs sowohl ein kovalenter (-yl) als auch ionischer (-id) Charakter zugeschrieben wurde.

Die Bindungssituation wurde in den sechziger und siebziger Jahren in zwei Resonanzformen, der Ylid- und der Ylenstruktur, kontrovers diskutiert, um die gefundene Reaktivität der Verbindungen mit den damals existierenden Bindungsmodellen in Einklang bringen zu können (Abb. 3).



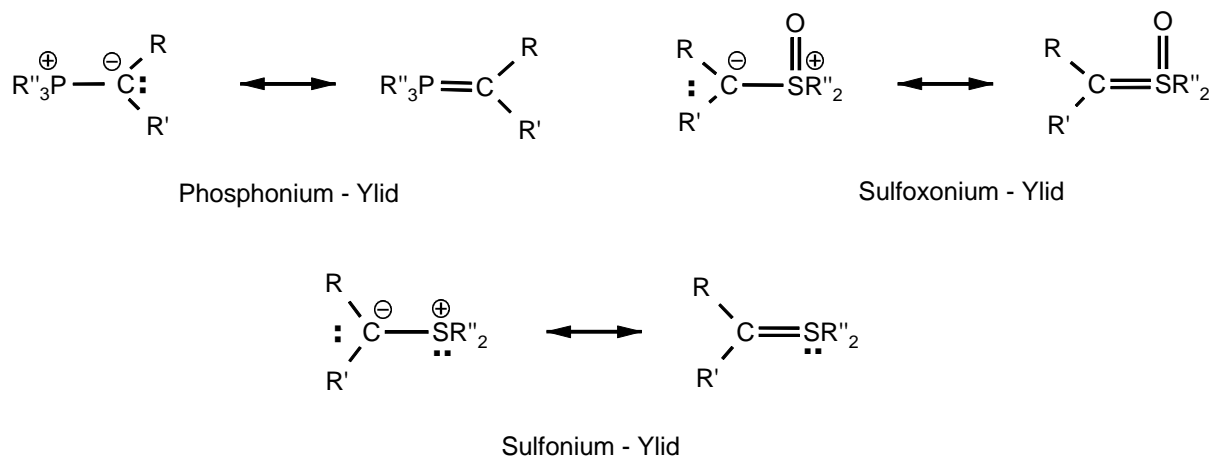
**Abb. 3.** Ylid- und Ylen-Form.

Die Ylidform repräsentiert die Schreibweise nach Befolgung der Oktettregel und resultiert in einem zwitterionischen Teilchen. Diese Sichtweise wird durch die carbanionenähnlichen Reaktivität der Phosphorylide gestützt.

Mit der Annahme, daß die in ylidischen Molekülen vorhandenen Elemente Phosphor und Schwefel d-Orbitale zur Bindungsbildung nutzen könnten, wurde die Ylenschreibweise als mögliche kovalente Bindungsform begründet.

Aktuelle theoretische Arbeiten zeigen, daß die Wahrheit zwischen diesen zwei extremen Standpunkten zu suchen ist. Die ylidische Bindung wird auf Grund von Berechnungen als Doppelbindung formuliert [15], jedoch ist diese außergewöhnlich stark polarisiert. Es sind ungefähr 90% der Elektronendichte der  $\pi$ -Bindung am Kohlenstoffatom lokalisiert.

Die präparativ wichtigsten Ylidklassen sind in Schema 1 aufgeführt.



**Schema 1.** Eine Auswahl verschiedener Ylidklassen.

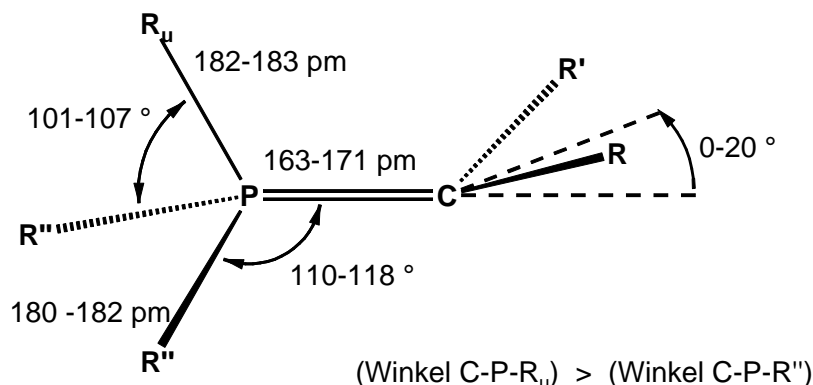
Zur Chemie der verschiedenen Ylidklassen sind zahlreiche Übersichtsartikel erschienen [17, 18, 19, 20].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit den Effekten der Triphenylphosphoniumgruppe  $[-PPh_3]^+$  und der zwei Substituenten R und R' auf die Bindungsverhältnisse und Reaktivität von Phosphoryliden.

### **Die Bindungsverhältnisse in Phosphoryliden**

In strukturell charakterisierten Phosphoryliden sind die Merkmale der negativ-hyperkonjugativen Bindung zwischen  $C_{Ylid}$ -Atom und Phosphoratom gut nachweisbar (Schema 2). Der Winkel C-P- $R_u$  ist um ca. 5-10° größer als die beiden übrigen Winkel C-P-R.  $R_u$  wird nach D. G. Gilheany als „unique substituent“ der  $[-PR_3]^+$  Gruppe bezeichnet, an dem sich die strukturellen Auswirkungen der negativen Hyperkonjugation manifestieren [15].  $R_u$  und das besetzte Orbital des phosphoniumgebundenen Carbanions nehmen eine anti-periplanare Konformation bezüglich der Bindungsachse  $C_{Ylid}$ -P ein (vgl. Abb. 1, Schema 2).

Zudem ist die P-R<sub>u</sub>-Bindung um 1.5-3.0 pm länger als die P-R''-Bindungen. Dies ist eine Folge der Donierung von Elektronendichte aus dem gefüllten p-Orbital am C<sub>Ylid</sub>-Atom in das antiperiplanar angeordnete, antibindende Orbital der P-R<sub>u</sub>-Bindung (vgl. Abb. 2).



**Schema 2.** Geometrieparameter in Phosphoryliden nach [15] (R<sub>u</sub> = „unique substituent“).

Die elektrostatischen sowie die  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Carbanion und Phosphoniumgruppe lassen den Bindungsabstand (P=C) auf Werte zwischen 163 und 171 pm schrumpfen. Kohlenstoff-Phosphor-Einfachbindungen sind normalerweise zwischen 180 und 184 pm lang [15].

Das Carbanion mit den Substituenten  $[-PR''_3]^+$ , R und R' ist in Phosphoryliden selten ideal planar. Statt dessen wird häufig eine signifikante Abweichung gefunden, so daß sich z. B. beim Referenzsystem  $Ph_3P=CH_2$  nur eine Winkelsumme von  $349^\circ$  statt  $360^\circ$  für die Umgebung des Carbanions ergibt [21]. Eine sorgfältige Untersuchung der Gasphasen- und Kristallstruktur von  $Me_3P=CH_2$ , die mit MP2-Rechnungen verbunden wurde, ergab eine Auslenkung der Substituenten am Kohlenstoffatom um  $27.4^\circ$  aus der Ebene [22] (vgl. Schema 2). Diese Abweichung von der Planarität wird jedoch hauptsächlich bei nichtstabilisierten Phosphoryliden gefunden. Sobald eine Mesomeriestabilisierung durch Carbonyl- oder Arylgruppen erfolgt, findet eine Planarisierung des Carbanions statt. Die Einteilung in nichtstabilisierte, moderierte und stabilisierte Phosphorylide geht auf M. Schlosser zurück [23].

In Phosphoryliden nimmt die Phosphoniumgruppe die Rolle eines  $\sigma$ -Donors und  $\pi$ -Akzeptors ein (vgl. auch [24]). Damit ist sie dem Lithium in Vinylolithiumverbindungen vergleichbar, das ebenfalls als  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor fungiert.

Durch Arbeiten zur Koordinationschemie verschiedener Phosphorylide an Metallimiden der 5., 6. und 7. Nebengruppe konnten wir in unserem Arbeitskreis Hinweise auf die unterschied-

liche Nukleophilie und Basizität von Yliden des Typs  $\text{CH}_2=\text{PR}_3$  ( $\text{R} = {}^i\text{Pr}, \text{NR}_2, \text{Ph}$ ) sammeln [25, 26, 27].

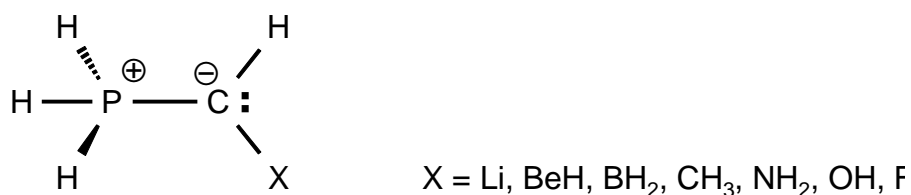
Es sind bisher keine theoretischen Arbeiten erschienen, die sich mit dem Einfluß verschiedener Substituenten  $\text{R}'$  in  $\text{R}'_3\text{P}=\text{C}(\text{R})\text{R}'$  auf die Elektronendichteverteilung bzw. Reaktivität dieser Verbindungen beschäftigen. Es hat sich allerdings gezeigt, daß ein Proton kein geeigneter Modells substituent ist, um Alkyl-, Aryl- oder  $\text{NR}_2$ -Substituenten am Phosphor für theoretische Studien zu ersetzen [15, 28].

Für die Erforschung der Einflüsse von Substituenten am ylidischen Kohlenstoffatom standen bisher eher synthetische Motive im Vordergrund. Dem Zugang zu neuen Substanzklassen und der Anwendungsbreite der Wittig-Olefinierung galt das besondere Interesse [18, 29, 30].

Ausführliche Arbeiten, die auch Bindungsbetrachtungen einschließen, existieren zum Einfluß von Fluor- und Chlorsubstituenten [20, 24, 31, 32]. Arbeiten über die Natur und Bindungsverhältnisse anderer Substituenten am  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom sind eher selten.

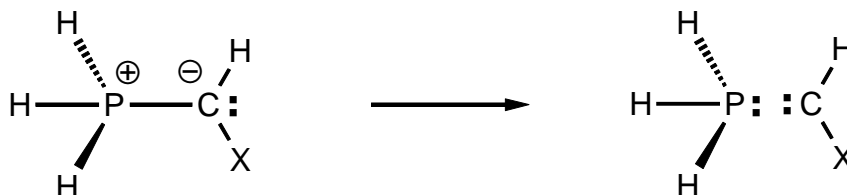
Die Arbeitsgruppen von *H. Schmidbaur*, *A. Schmidpeter*, *D. J. Burton* und *H.-J. Bestmann* haben sich intensiver mit derartigen Fragestellungen beschäftigt [18, 20, 24, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40].

Unter den Arbeiten, die sich mit dem grundsätzlichen Substituenteneinfluß auf die Struktur und die Bindungsverhältnisse beschäftigen, ist eine Arbeit von *H.- J. Bestmann* und *P. v. R. Schleyer et al.* von besonderem Interesse [24]. In ihr werden durch *ab initio* Rechnungen und isodesmische Reaktionen die Effekte der Substituenten X ( $\text{X} = \text{Li}, \text{BeH}, \text{BH}_2, \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{F}$ ) auf die Modellverbindung  $\text{H}_3\text{P}=\text{CHX}$  untersucht.



Die Berechnungen ergaben, daß der Einfluß von Substituenten auf die ylidische Struktur durch ihre  $\sigma$ - und  $\pi$ -Eigenschaften bestimmt wird. Elektropositive Substituenten X wie Li, BeH oder  $\text{BH}_2$  stabilisieren die Modellverbindung  $\text{H}_3\text{P}=\text{CHX}$  auch ohne den Einfluß von  $\pi$ -Effekten gegenüber dem Zerfall in Carben und Phosphan sehr gut.

Dies wird damit erklärt, daß mit abnehmender Elektronegativität von X die Elektronendichte am ylidischen C-Atom zunimmt. Diese wird dann von der Phosphoniumgruppe durch Polarisierungseffekte stabilisiert [24] und die ylidische Doppelbindung dadurch verkürzt. Elektronegative +M Substituenten wie OH, F oder NH<sub>2</sub> am ylidischen Kohlenstoffatom destabilisieren dagegen die ylidische Struktur, da sie als carbenstabilisierende Substituenten einen Bindungsbruch gemäß Schema 3 begünstigen [41].



**Schema 3.** Berechnete Reaktionsenthalpien der Bindungsspaltung in Carben und Phosphan in Abhängigkeit von X [24]. Die Enthalpien beziehen sich auf die oben abgebildete Gleichung.

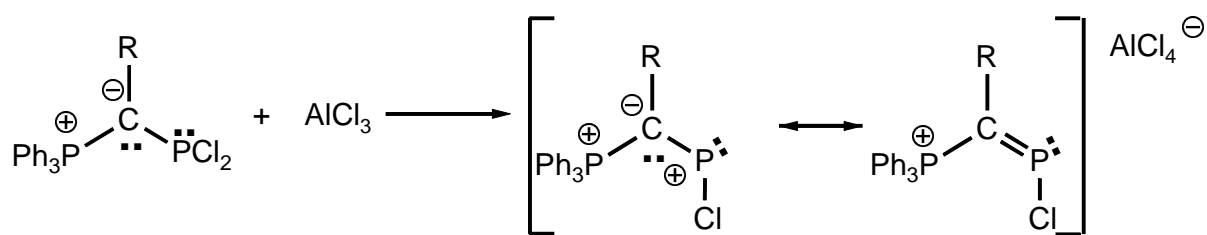
Substituent (X)	H	NH <sub>2</sub>	OH	F
Reaktionsenthalpie	68.4 kcal/mol	8.1 kcal/mol	13.0 kcal/mol	23.7 kcal/mol

Dementsprechend instabil sind die aus den entsprechenden Phosphoniumsalzen hergestellten Phosphorylide mit NR<sub>2</sub>, OR, und F Substituenten [20, 41, 42, 43].

Es gelten laut den Berechnungen von *Bestmann* und *Schleyer* folgende Regeln:

- $\pi$ -Donatoren und  $\sigma$ -Akzeptoren erniedrigen die Stabilität von Phosphoryliden bezüglich ihres Zerfalls in Phosphan und Singulett-Carben
- $\pi$ -Akzeptoren und  $\sigma$ -Donatoren erhöhen die Stabilität der ylidischen Struktur.

Die Arbeitsgruppe von A. *Schmidpeter* beschäftigt sich seit Anfang der neunziger Jahre mit den Bindungsverhältnissen und Reaktivitäten von phosphanstabilisierten Phosphoryliden R<sub>3</sub>P=CR(PR'')<sub>2</sub> [36, 37, 38, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50]. Es konnte gezeigt werden, daß Phosphorylide in der Lage sind, ungewöhnliche Bindungsverhältnisse und Reaktionen an phosphororganischen Verbindungen zu ermöglichen (Schema 4).



**Schema 4.**

Der bekannte stabilisierende Einfluß von  $\text{R}_2\text{P}$ -Substituenten auf Carbanionen [2] wurde auch an  $\text{R}_2\text{P}$ -substituierten Phosphoryliden nachgewiesen und durch zahlreiche Strukturbestimmungen belegt.

Zur Chemie von schwefel- und selensubstituierten Phosphoryliden und dem Einfluß der Chalkogensubstituenten auf deren Stabilität und Reaktivität existieren einige Arbeiten von *H. Schmidbaur* und *C. Zybail* [51, 52, 53].

### ***Motivation und Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit***

In der vorliegenden Arbeit soll der Einfluß der Substituenten  $\text{R}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{Me}_3\text{Si-}$ ,  $\text{Me}_3\text{Sn-}$ , Iod-,  $[\text{CpTiCl}_2]\text{-}$  und  $[\text{Re}(\text{tBuN})_3]\text{-}$  auf die Bindungsverhältnisse und Reaktivität von Phosphoryliden der allgemeinen Struktur  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CRR}'$  untersucht und beschrieben werden.

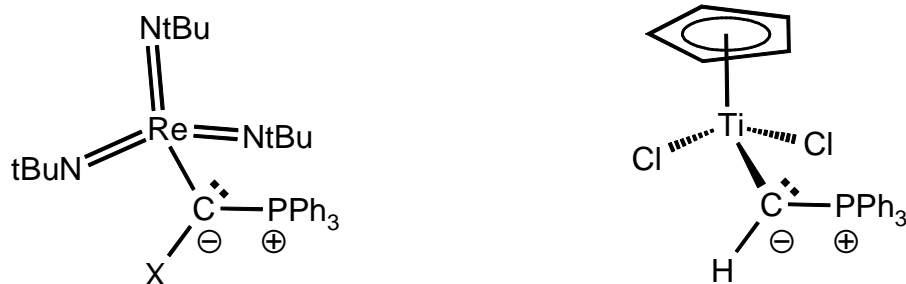
Dies erschien aus mehreren Gründen interessant.

- Von Silyl-Substituenten ( $\text{R}_3\text{Si-}$ ) ist bekannt, daß sie  $\alpha$ -ständige Carbanionen ausgezeichnet stabilisieren [2]. Dies hat als „ $\alpha$ -Effekt des Siliziums“ in die Literatur Eingang gefunden [29, 54]. Inwieweit dabei  $\pi$ -Akzeptor- oder  $\sigma$ -Donoreigenschaften die dominierende Rolle spielen, ist weniger gut erforscht [55, 56]. Negative Hyperkonjugation ist dabei eine der für die gefundenen Stabilisierungen verwendeten Erklärungen [3]. Es wird jedoch auch auf mögliche (p-d) $\pi$ -Wechselwirkungen verwiesen [54, 57]. Wir erwarteten daher, ein interessantes Zusammenspiel von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Effekten in silyl-substituierten Phosphoryliden vorzufinden.
- Über den Einfluß von Organozinnsubstituenten auf die Reaktivität und Stabilität von Phosphoryliden war bis zum Beginn der vorliegenden Arbeit wenig bekannt [58, 59]. Durch die Kombination der Struktur-Reaktivitäts-Prinzipien von zwei Olefinierungsreaktionen, der *Wittig*- und der *Peterson-Olefinierung*, erwarteten wir Aufschluß über die Reaktivität von



bismetallierten Yliden der Form  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CM}_2$  ( $\text{M}$  = Metall oder Metalloid). Solche Phosphorylide sollten einerseits *Wittig-Reaktionen* eingehen können und stellen andererseits  $\alpha$ -metalloidsubstituierte Anionen dar, wie sie in *Peterson-Reaktionen* verwendet werden [8, 60, 61].

- Der Einfluß von Halogensubstituenten  $\text{X}$  auf Carbanionen bzw. Organometallverbindungen ist noch nicht endgültig geklärt (vgl. aktuelle Arbeiten von *Dr. M. Bickelhaupt und H. Hermann*/Marburg). Es scheint, daß Iod einen *ambivalenten* Charakter besitzt und es daher nicht von vornherein feststeht, wie seine elektronischen Eigenschaften in unterschiedlichen chemischen Umgebungen einzuschätzen sind. Der Begriff „ambivalent“ wird in diesem Zusammenhang deshalb verwendet, weil bekannt ist, daß Iodsubstituenten sowohl Carbokationen wie auch Carbanionen im Vergleich mit den anderen Halogenen am besten stabilisieren. Dies zeigen zum einen theoretische Arbeiten von *G. Frenking et al.* zum Einfluß von Halogensubstituenten auf Carbokationen [62] wie auch Untersuchungen zur Gasphasenacidität von halogenierten Methanen  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) von *N. M. M. Nibbering et al.* [63]. Daher sind interessante Effekte des Iodsubstituenten auf die Molekülstruktur und Bindungsverhältnisse von Phosphoryliden zu erwarten.
- Es sollten ebenfalls die Substituenteneinflüsse der beiden Übergangsmetall- Komplexfragmente  $[\text{CpTiCl}_2]$ - und  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]$ - studiert werden. Deren strukturelle Eigenschaften lassen sie zu guten Indikatoren für die Eigenschaften eines Substituenten  $\text{X}$ - in Phosphoryliden der Struktur  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{X}) - \text{M}$  ( $\text{M}$  = Übergangsmetall) werden [64, 65].



**Abb. 5.** Verbindungen der allgemeinen Form  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{X}) - \text{M}$  ( $\text{M}$  = Übergangsmetall).

Die Reaktivität dieser in  $\alpha$ -Position metallierten Phosphorylide sollte mit geeigneten Elektrophilen näher untersucht werden.

---

## A Untersuchungen zu Substituenteneffekten an silyl-, stannyl-, iod-, titanyl- und rhenylsubstituierten Phosphoryliden

---

### *1 Untersuchungen an silyl- und iodsubstituierten Phosphoryliden*

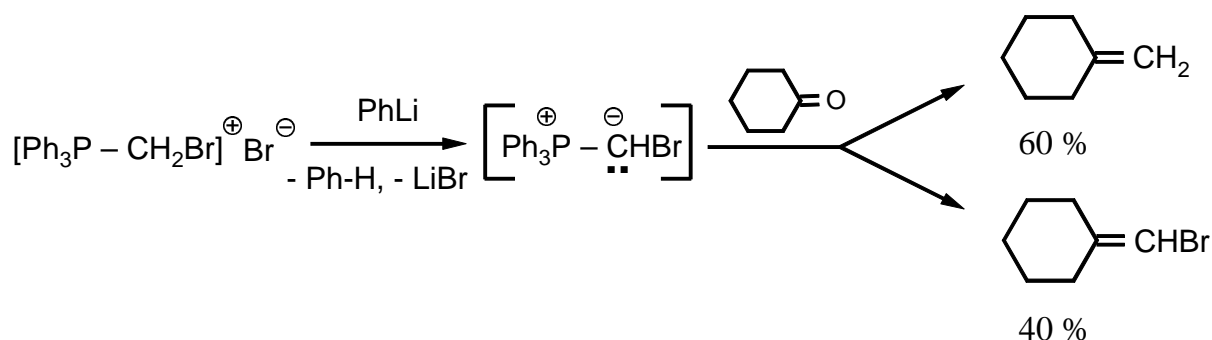
#### *1.1 1-Iod-methylen-triphenylphosphoran (1)*

Die Herstellung von iodsubstituierten Carbanionen durch Deprotonierung mit metallorganischen Basen ist mit einigen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Dies liegt zum einen daran, daß der Iodsubstituent leicht dem Halogen-Metallaustausch unterliegt, zum anderen daran, daß die gebildeten Carbenoide auch bei Temperaturen unter  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  meist instabil sind [66, 67, 68]. Vor diesem Hintergrund erscheint  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  **1**, das einen an ein Carbanion gebundenen Iodsubstituenten besitzt, besonders interessant, da **1** stabiler als Carbenoide der allgemeinen Form  $\text{R}_2\text{CXM}$  ( $\text{X}$  = Halogen,  $\text{M}$  = Metall der 1. oder 2. Hauptgruppe) sein sollte. Der Einfluß des weichen und polarisierbaren Iods auf Carbanionen, in diesem speziellen Fall auf ein phosphoniumstabilisiertes Carbanion, sollte daher gut studierbar sein.

Die ersten Versuche **1** herzustellen stammen aus den sechziger Jahren und wurden von *D. Seyferth* et al. unternommen [69, 70]. Die Untersuchungen wurden durch das Fehlen geeigneter metallorganischer Basen beeinträchtigt. Mit den damals für die Deprotonierung von Phosphoniumsalzen gebräuchlichen Lithiumorganylen ( $\text{PhLi}$ ) kam es durch Metall-Halogen Austausch zu beträchtlichen Nebenreaktionen.

Dadurch sanken die Ausbeuten am *in situ* erzeugten  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$ , wie durch nachfolgende Wittig-Reaktionen mit Aldehyden nachgewiesen wurde, auf 14-26%. Es wurden ebenfalls erhebliche Mengen an Iodbenzol (54-73%) und iodfreiem Olefin (18-55%) isoliert und nachgewiesen [69, 70].

Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei Untersuchungen zur Herstellung und Reaktivität von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHBr}$  **2** gemacht [71, 72, 73] (Schema 5).

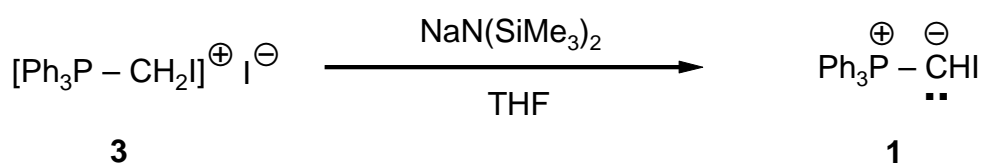


**Schema 5.** Der Metall-Halogen-Austausch konkurriert mit der Deprotonierung [71, 72, 73].

Das Problem konnte erst befriedigend gelöst werden, als geeignete Stickstoffbasen für die Deprotonierung des Phosphoniumsalzes verwendet wurden. Als nichtnukleophile Stickstoffbasen, die ebenfalls keine Tendenz zum Metall-Halogen-Austausch zeigten, kamen Lithiumpiperidid und  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  bevorzugt zum Einsatz [71].

Fast zeitgleich veröffentlichten dann *G. Stork* [74] und *H.-J. Bestmann* [75, 76] Syntheserouten zu  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$ . Das *in situ* gebildete **1** wurde jeweils durch Abfangreaktionen mit Aldehyden nachgewiesen und nie isoliert. Es entstanden unter den gewählten Reaktionsbedingungen (Komplexierung des vorhandenen  $\text{Na}^+$  durch HMPT) überwiegend *cis*-Olefine (85-95% Überschuß).

Für die Reindarstellung von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  diene uns die Synthesevorschrift von *G. Stork* als Vorlage (Schema 6). Selektivitätsprobleme durch Lösungsmiteleinflüsse wie sie durch *H. C. Rippel* genauer beschrieben und untersucht wurden, konnten auf diese Weise vermieden werden [77].



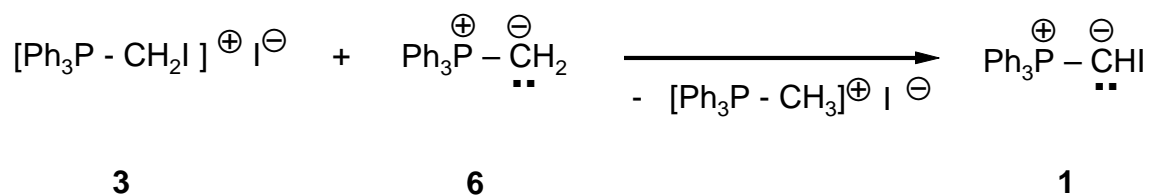
**Schema 6.** Darstellung von **1**.

Aus der klaren, rotbraunen Reaktionslösung läßt sich nach Kristallisation bei  $-30^\circ\text{C}$  das  $\alpha$ -Iod-Ylid  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  **1** in befriedigender Ausbeute (ca. 50-70%) als rotbraunes Pulver gewinnen. Das erstmals isolierte **1** ist bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß und Schutzgas für mehrere Wochen stabil. Das isolierte Ylid ist mäßig in aromatischen Lösungsmitteln und vergleichsweise gut in THF löslich. Damit konnte die, auch in aktuellen Monographien noch

vertretene, Lehrbuchmeinung über die Stabilität von halogensubstituierten Phosphoryliden berichtet werden [32]:

„The stability of C-halogen-containing phosphorus ylides depends on the electron-withdrawing properties of the second substituent on the ylide carbon atom. C-haloylides stabilized by strong electron-accepting substituents can be isolated and purified, whereas non-stabilized ylides with one or two halogen atoms on the  $\alpha$  carbon atom are unstable and are thus usually used in subsequent reactions without isolation and purification“.

Um den relativen Einfluß eines Iod-Substituenten auf die Basizität von Phosphoryliden zu bestimmen, wurde das Phosphoniumsalz **3** mit einem Äquivalent  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  zur Reaktion gebracht. Die Idee basiert darauf, daß das stärker basische Phosphorylid das Phosphoniumsalz des weniger basischen Ylids in einer Säure-Base-Reaktion (Umylidierung nach *Bestmann* [78]) deprotoniert.



**Schema 7.** Darstellung von **1**.

Der Versuch **3** mit  $\text{Ph}_3\text{PCH}_2$  zu deprotonieren war erfolgreich (Schema 7). Es entsteht neben  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  ein weiteres phosphorhaltiges Produkt, bei dem es sich um das Ylid  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CI}_2$  handelt. Durch Untersuchungen von *Rippel* ist bekannt [77], daß das Ylid  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  mit dem Phosphoniumsalz **3** zum Teil nukleophil unter Iodaustausch zu  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CI}_2$  reagiert.

Die oben abgebildete Umylidierungsreaktion beweist die niedrigere Basizität von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  im Vergleich zu  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ . Die verminderte Basizität bedeutet eine erhöhte Stabilität des Phosphorylids durch die Einführung des Iodsubstituenten.

### 1.1.1 Spektroskopische Daten

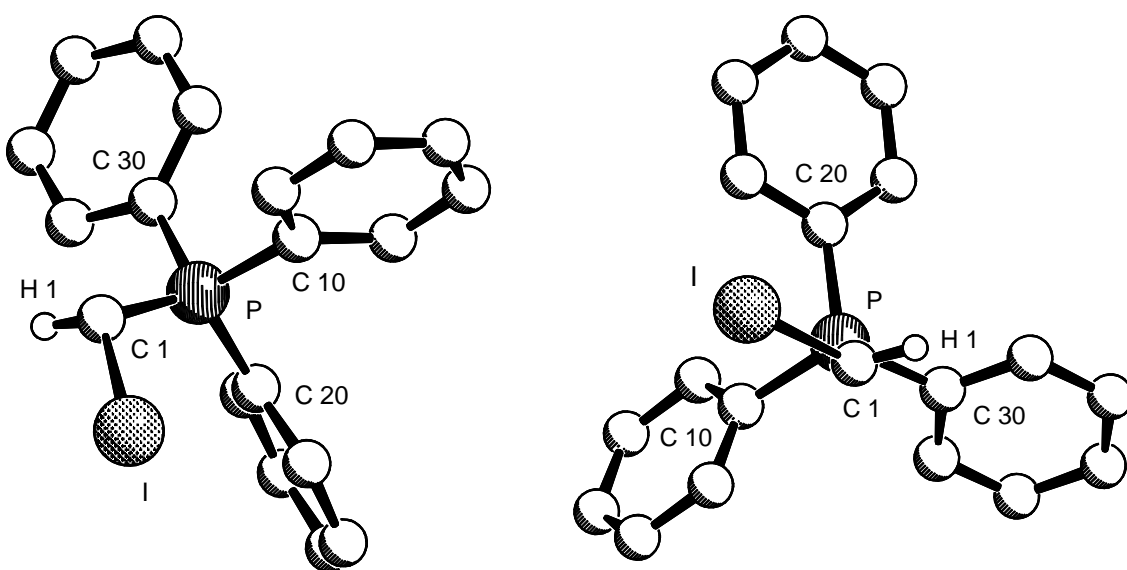
Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal der Verbindung **1** befindet sich bei 19.2 ppm und damit geringfügig zu höherem Feld verschoben als das von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  (21.5 ppm).

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atoms wird durch den Schweratomeffekt des Iods [79] bis auf  $-25.2$  ppm verschoben. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des ylidischen Kohlenstoffatoms von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  befindet sich im Spektrum bei  $-4.2$  ppm. Die  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstante ist ungewöhnlich niedrig (31.7 Hz), während die  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstante mit  $^1J(\text{CH}) = 158$  Hz (vgl. für Benzol  $^1J(\text{CH}) = 159$  Hz und Cyclohexan  $^1J(\text{CH}) = 125$  Hz [79]) auf ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom hinweist.

Die IR-Valenzschwingungen für die ylidische  $\text{C}=\text{P}$ -Bindung und die  $\text{C}-\text{I}$ -Bindung konnten nicht zweifelsfrei zugeordnet werden.

### 1.1.2 Die Molekülstruktur von **1**

Aus einer Mischung von Toluol und Pentan konnten bei  $-30^\circ\text{C}$  Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse gewonnen werden. Die Molekülstruktur von **1** ist nachfolgend dargestellt. Die wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 1 aufgeführt.



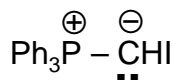
### Molekülstruktur von **1**

Das  $\text{C}(1)$  Atom ist in der Festkörperstruktur stark pyramidalisiert. Die Summe der Winkel um das Kohlenstoffatom  $\text{C}(1)$  beträgt im Festkörper  $343.6^\circ$ .

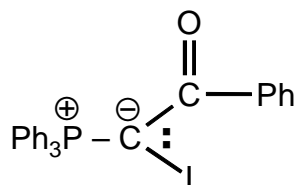
Bindung	Länge (pm)	Winkel	Wert in °
C(1)-P	169.9(3)	Σ Winkel um C(1)	343.7
C(1)-I	212.2(3)		
C(1)-H	92(4)	P-C(1)-I	114.65(15)
		P-C(1)-H	112.(3)
		I-C(1)-H	117(2)
P-C(10)	180.6(2)	C(1)-P-C(10)	110.81(14)
P-C(20)*	181.9(3)	C(1)-P-C(20)*	120.83(13)
P-C(30)	180.4(3)	C(1)-P-C(30)	105.33(13)

**Tabelle 1.** Die wichtigsten Bindungswinkel und -längen von **1**; Der „unique substituent“ ist mit \* gekennzeichnet.

Der Bindungsabstand C(1)-P beträgt 169.9(3) pm. Damit besitzt er einen ähnlichen Wert wie in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  (169.7(3)/168.8(3) pm)[21] oder  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_2)_2$  (169.6(6) pm) [80]. Die C(1)-I-Bindung ist mit 212.2(3) pm vergleichsweise kurz. Im carbonylstabilisierten 1-Iod-1-phenylcarbonyl-methylenphosphoran **4** beträgt die  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-I}$ -Bindung im Vergleich 219(5) pm [81].



**1**



**4**

Laut einer Recherche in der Cambridge Structural Data Base beträgt der durchschnittliche Abstand I-C ( $\text{sp}^2$ ) 203-208 pm und der durchschnittliche Abstand I-C ( $\text{sp}^3$ ) 214-221 pm (Stand 30.4.1999).

Durch die Mesomeriestabilisierung mit der Carbonylgruppe wird das Ylidkohlenstoffatom in **4** planarisiert und die Ylidbindung verlängert (171(5) pm) [81]. Der Einfluß des Iods auf das Carbanion ist in dieser Verbindung schwierig zu beschreiben. Die  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-I}$ -Bindung beträgt 219(5) pm und entspricht damit der Länge einer normalen C ( $\text{sp}^3$ )-Iod-Bindung obwohl das  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom trigonal-planar umgeben ist. Bei einer Standardabweichung von 5 pm verbietet sich allerdings eine zu penible Diskussion dieser Bindungslänge.

Die C(1)-I-Bindung in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  (**1**) beträgt 212.2(3) pm. Im mesomeriestabilisierten Ylid **4** ist die  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-I}$ -Bindung ungefähr 7 pm länger als in **1**. Da eine Bindungsverkürzung im allgemeinen mit einer erhöhten Bindungsordnung zwischen den Bindungspartnern erklärt wird, kann von einer starken  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-I}$ -Wechselwirkung in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  **1** ausgegangen werden.

In  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  deuten die Bindungslängen und -winkel innerhalb der Triphenylphosphonium-Gruppe auf eine negative Hyperkonjugation mit dem besetzten „lone pair“-Orbital am  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom hin [15]. Dafür spricht ebenfalls die Bindungsverlängerung von P-C(20) (181.9 vs. Ø 180.5 pm) und der im Vergleich größere Winkel C(1)-P-C(20) ( $120^\circ$ ). Für eine ausführliche Erklärung dieser in Phosphoryliden typischen Strukturmerkmale sei auf entsprechende Übersichtsartikel verwiesen [15, 82].

### 1.1.3 Fazit

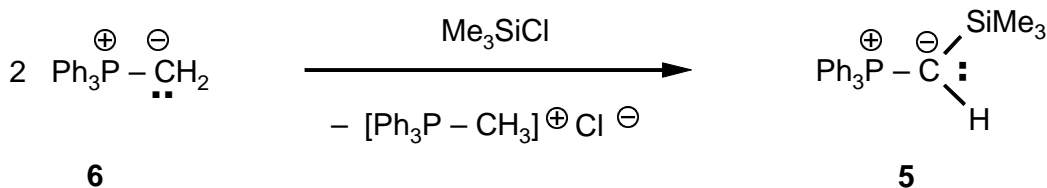
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  läßt sich durch Deprotonierung mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  in THF rein darstellen und erstmals isolieren. Das  $\alpha$ -Iod-substituierte Ylid ist bei Raumtemperatur stabil. Wie die durch Kristallstrukturanalyse gewonnene Molekülstruktur zeigt, ist die Iod-Kohlenstoffbindungs-länge (212.2 pm) um ca. 7 pm gegenüber einer zusätzlich mesomeriestabilisierten Vergleichs-substanz **4** verkürzt.

Dem Iodsubstituenten werden auf Grund dieser Bindungsverkürzung carbanionstabilisierende Eigenschaften zugeschrieben.

Das Ylidkohlenstoffatom ist im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum durch den Schweratomeffekt des Iods auf -25.2 ppm hochfeldverschoben. Die C-H Kopplungskonstante am  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom deutet auf ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes C-Atom hin, während in der Festkörperstruktur ein stark pyramidalisiertes Kohlenstoffatom vorliegt.

## 1.2 1-(Trimethylsilyl)-methylen-triphenylphosphoran (**5**)

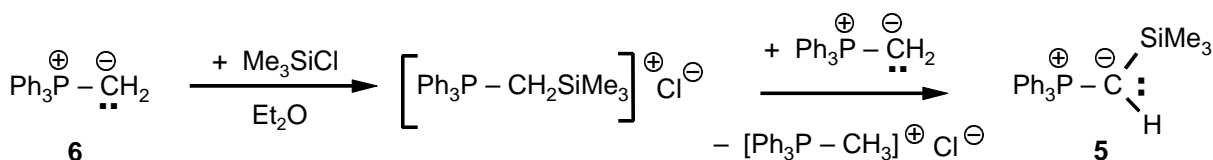
Das 1-(Trimethylsilyl)-methylen-triphenylphosphoran **5** gehört zu den am längsten bekannten Phosphoryliden. Als erste berichteten *H. Gilman* und *R. A. Tomasi* 1962 über die Synthese von **5** [83]. Später verwendeten *H. Schmidbaur* und *H.-J. Bestmann* **5** für zahlreiche experimentelle Untersuchungen zur Reaktivität von silylierten Phosphoryliden [75, 84, 85, 86, 87].



**Schema 9.** Darstellung von **5**.

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir das nach einer Synthesevorschrift von *Bestmann* et al. durch Umylidierung in hoher Ausbeute zugängliche **5** (Schema 9) [87].

Unter Umylidierung versteht man nach *H.-J. Bestmann* [78, 88] den Austausch eines Protons am ylidischen Kohlenstoffatom durch andere Substituenten in einer summarisch als Säure-Base-Reaktion beschreibbaren Synthesesequenz (Schema 10).



**Schema 10.** Die Darstellung von **5** als Beispiel für eine Umylidierungsreaktion .

Ein Phosphorylid wirkt in dieser Reaktion als Nukleophil, während ein weiteres Äquivalent Ylid als Base dient und nach erfolgter Deprotonierung als Phosphoniumsalz entfernt werden kann. Das Gelingen der Umylidierung ist grundsätzlich davon abhängig, daß der neu eingeführte Substituent das phosphoniumsubstituierte Carbanion besser stabilisiert als ein Proton. Das bedeutet, daß die Basizität des entstehenden Phosphorylids geringer sein muß als die des Ausgangsylids.

Der quantitative Verlauf der Umylidierungsreaktion in Schema 9 beweist die geringere Basizität von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  im Vergleich zu  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ .

### 1.2.1 Spektroskopische Eigenschaften

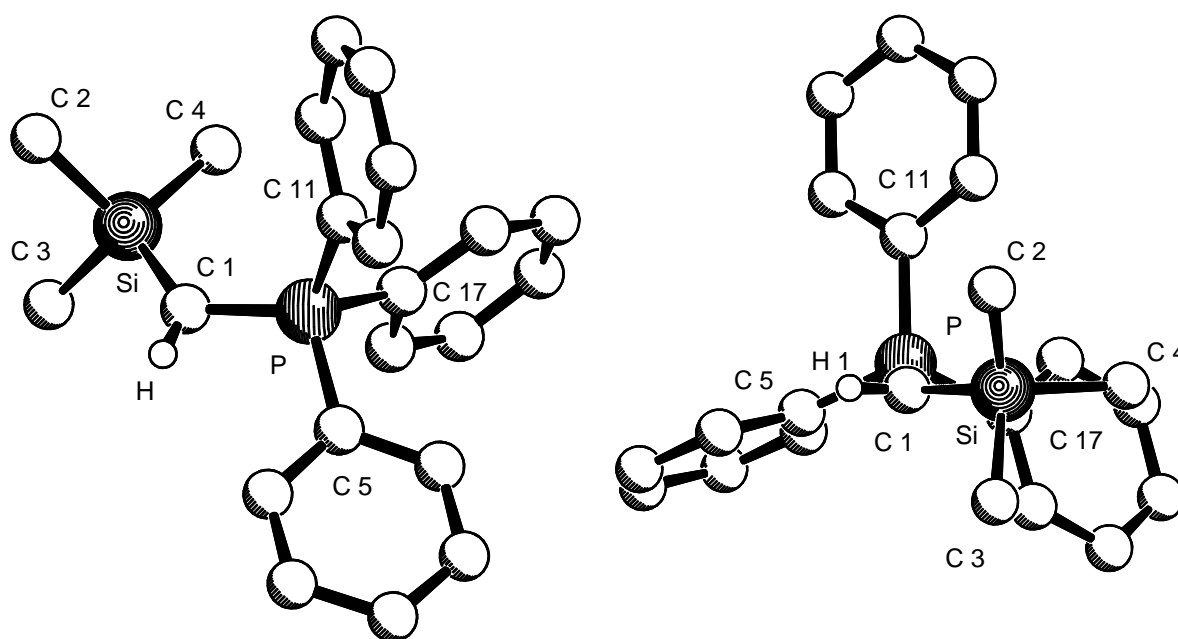
Bei **5** ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atoms (-1.1 ppm) um 3 ppm gegenüber dem Edukt  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  **6** (-4.2 ppm) tieffeldverschoben. Während die  $^1\text{J}(\text{CP})$  Kopplungskonstante (**5** 94.4 Hz vs. **6** 98.9 Hz) nahezu konstant blieb, nimmt die Kopplungskonstante  $^1\text{J}(\text{CH})$  am  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom um ungefähr 20 Hz ab (**5** 133.3 Hz vs. **6** 153.2 Hz).



Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ist die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe auf  $-8.9\text{ ppm}$   $\{^2J(\text{SiP})\ 15.8\text{ Hz}\}$  gegenüber Tetramethylsilan hochfeldverschoben. Dies wird auf die  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe gegenüber dem phosphoniumstabilisierten Carbanion zurückgeführt.

### 1.2.2 Die Molekülstruktur von 5

Es gelang bei  $-30^\circ\text{C}$  aus einem Gemisch von Toluol und Pentan geeignete Einkristalle, des bisher noch nicht strukturell charakterisierten **5**, für eine Kristallstrukturanalyse zu gewinnen. Die Molekülstruktur ist nachstehend abgebildet. Die ausgewählten Strukturparameter sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.



#### Molekülstruktur von 5

Die Umgebung des Ylidkohlenstoffatoms C(1) ist im Vergleich zu  $\text{Ph}_3\text{P=CHI}$  und  $\text{Ph}_3\text{P=CH}_2$  erheblich stärker planar. Die Summe der Winkel um C(1) beträgt  $357.8^\circ$ .

Die Bindungslänge C(1)-P beträgt  $167.0(2)\text{ pm}$ . Die C(1)-Si-Bindung ist  $181.5(2)\text{ pm}$  lang. Verglichen mit dem von *Y. Apeloig* als Durchschnittswert angegebenen Wert für eine C-Si-Einfachbindung ( $188\text{--}190\text{ pm}$ ) [89] ist der  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-Si}$ -Abstand sehr kurz.

Bindung	Länge (pm)	Winkel	Wert in °
C(1)-P	167.0(2)	Σ Winkel um C(1)	357.8
C(1)-Si	181.5(2)		
C(1)-H	87.2	P-C(1)-Si	131.67(13)
		P-C(1)-H	111.8(2)
		H-C(1)-Si	114.3(2)
P-C(5)	182.1(2)	C(1)-P-C(5)	112.47(9)
P-C(11)*	183.2(2)	C(1)-P-C(11)*	116.93(10)
P-C(17)	181.2(2)	C(1)-P-C(17)	112.54(10)
Si-C(2)	185.5(3)	C(1)-Si-C(2)	112.40(14)
Si-C(3)	187.7(3)	C(1)-Si-C(3)	109.18(12)
Si-C(4)	187.1(3)	C(1)-Si-C(4)	114.70(11)

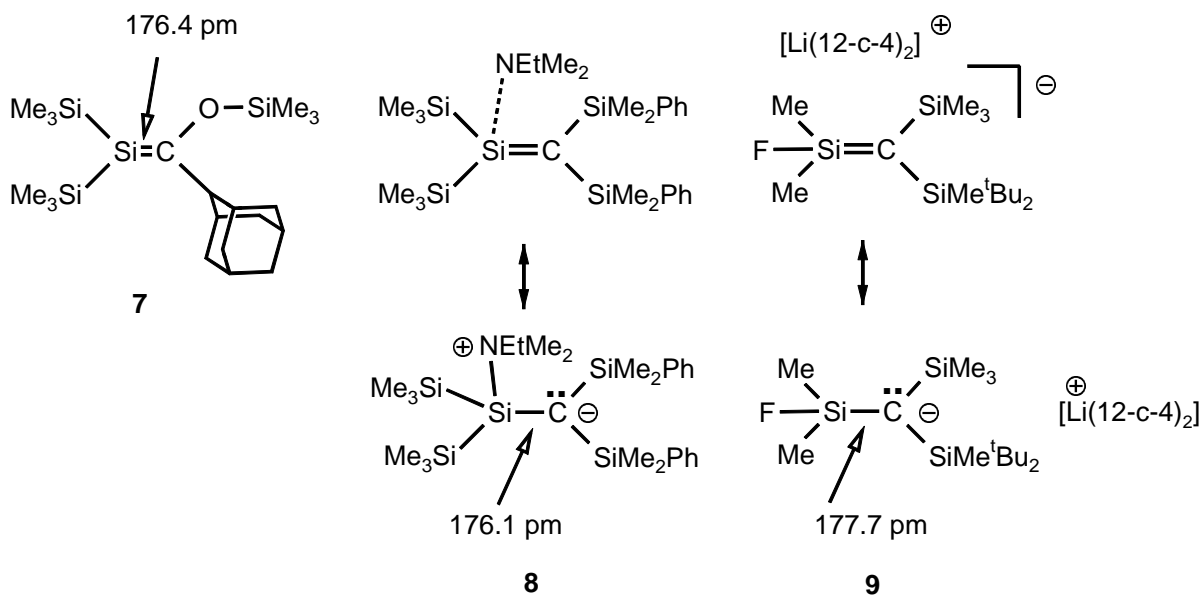
Tabelle 2. Die wichtigsten Bindungswinkel und –längen von **5**; Der „unique substituent“ ist mit \* gekennzeichnet.

Die C<sub>Ylid</sub>-Si-Bindung ist mit 181.5(2) pm sogar kürzer als die C<sub>carbanion</sub>-Si-Bindung in α-silyl-substituierten Lithiumorganylen (Ø 182.3 pm, [90]). Das bedeutet, daß die Wechselwirkung zwischen carbanionischem C-Atom und dem Silylsubstituenten in Phosphoryliden größer ist als in silylsubstituierten Lithiumorganylen.

Die C<sub>Ylid</sub>-Si-Bindungslänge in Me<sub>3</sub>P=C(SiH<sub>3</sub>)H wurde durch Elektronenbeugung in der Gasphase zu 185.2(20) pm bestimmt [91].

### 1.2.3 Diskussion der C<sub>Ylid</sub>-Silizium-Bindung im Vergleich mit Silaethenen

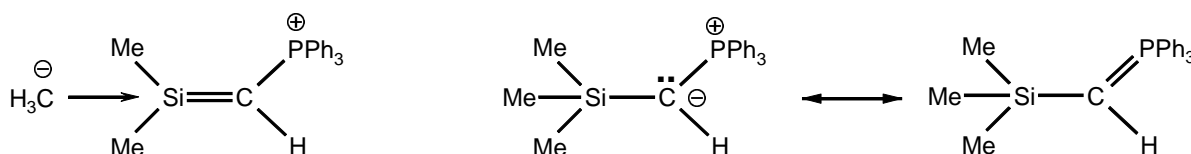
Mit dem Wert von 181.5 pm liegt die C(1)-Si-Bindung im Bereich zwischen C-Si-Einfach- und Doppelbindungen. Zum Vergleich können das Brook'sche Silaethen **7** (176.4 pm) sowie die donorstabilisierten Verbindungen **8** und **9** dienen, in denen die Si=C-Bindungen 176.1 pm (**8**) bzw. 177.7 pm (**9**) lang sind (Schema 11).



**Schema 11.** Die drei Silaethene **7**, **8**, **9**.

In den donorstabilisierten Silaethenen sind die Si=C-Bindungen generell länger als in donor-freien Molekülen (ca. 170 pm). Ein Review von A. G. Brook aus dem Jahr 1996 bietet eine gute Übersicht über den aktuellen Stand der Silaethen-Forschung [92].

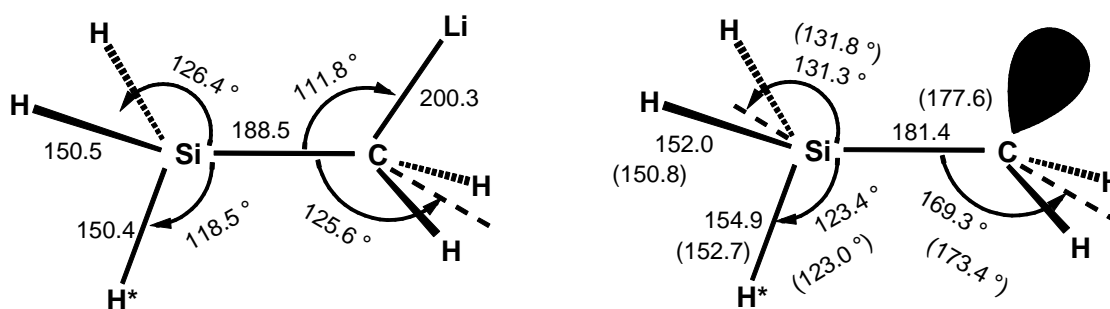
Das in dieser Arbeit strukturell charakterisierte Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)H kann man als den Extremfall eines donorstabilisierten Silaethens interpretieren. Eine Methylgruppe wird nach dieser Sichtweise als Donor in ein positiv geladenes, phosphoniumhaltiges Silaethen eingeführt (Schema 12).



**Schema 12**

### *Vergleich mit silylstabilisierten Carbanionen*

P. v. R. Schleyer *et al.* verglichen 1984 in ihrem Artikel über „Strukturen und Stabilitäten von α-heterosubstituierten Organolithium- und Organonatrium-Verbindungen“ die neutralen Metallalkyle (Abb. 6, links) mit den analogen, negativ geladenen Carbanionen (Abb. 6, rechts) [3].



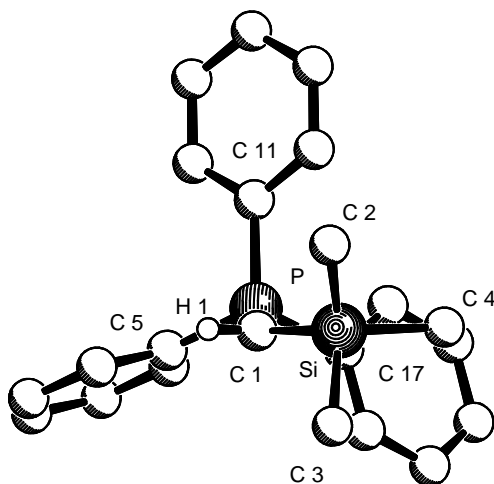
**Abb. 6.** Abbildung der von *Schleyer et al.* berechneten Strukturen mit entsprechenden Bindungslängen und -winkeln {Basissätze: 3-21G (Neutraltelchen) und 3-21+G // 3-21G\* für geladene Teilchen; (3-21G\* = Werte in Klammern)[3]}.

Dabei konnte gezeigt werden, daß die Bindung zwischen Carbanion und Silizium im metallfreien Molekül im Vergleich zum metallhaltigen Molekül stark verkürzt ist. Durch Single-Point-Rechnungen wurde deutlich, daß ein großer Teil der durch Silizium möglichen Stabilisierung durch den C-Li Kontakt verloren geht.

*Schleyer et al.* fanden negativ-hyperkonjugative Wechselwirkungen zwischen dem Carbanion und der SiH<sub>3</sub>-Gruppe. Die Wechselwirkungen werden durch eine Bindungsverlängerung zum antiperiplanar-stehenden Substituenten (in diesem Fall H\*) deutlich. Interessanterweise ist der Winkel zum Substituenten H\* (C<sub>Anion</sub>-Si-H\*) nicht größer, sondern kleiner (123.4° bzw. 118.5°) als die beiden anderen Winkel C<sub>Anion</sub>-Si-H (131.3° bzw. 126.4°). Im negativ geladenen, silylsubstituierten Carbanion ist das negativ geladenene Kohlenstoffatom nahezu planar von den drei Substituenten umgeben.

Die Länge der C<sub>Ylid</sub>-Si-Bindung in Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)H (181.5 pm) ist kürzer als die durchschnittliche C<sub>Anion</sub>-Si-Bindung (182.3 pm) in silylsubstituierten Lithiumalkylen (vgl. *G. Boche* [90]) was den Voraussagen aus den Rechnungen ausgezeichnet entspricht.

Trotz der starken Interaktion mit der Me<sub>3</sub>Si-Gruppe verliert die hyperkonjugative Wechselwirkung des Carbanions mit der [-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> Gruppe nicht an Bedeutung, wie sich an der kurzen



C<sub>Ylid</sub>-P-Bindung von 167.0(2) pm (Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> 169.7(3) / 168.8(3) pm, [21]) ablesen läßt. Dies ist offensichtlich eine Folge des starken  $\sigma$ -Donorcharakters der Me<sub>3</sub>Si-Gruppe.

In **5** beträgt die Winkelsumme um das ylidische Kohlenstoffatom 357.8°. Das negativ geladene Ylidkohlenstoffatom ist daher nahezu planar, wie es auch die Berechnungen für silyl-stabilisierte Carbanionen postulierten.

#### 1.2.4 Fazit

Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)H ist ein Molekül, in dem ein ylidisches Carbanion vorliegt, das durch die beiden konkurrierenden Substituenten Me<sub>3</sub>Si- und [-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> ausgezeichnet stabilisiert wird.

Die Wechselwirkung mit dem Silylsubstituenten führt zu einer Verkürzung der C<sub>Ylid</sub>-SiMe<sub>3</sub>-Bindungslänge auf 181.5 pm. Dieser Abstand liegt zwischen dem einer Si-C-Einfach- und dem einer Si=C-Doppelbindung. Damit besitzt die C<sub>Ylid</sub>-Si-Bindung im vorliegenden Molekül einen partiellen Doppelbindungscharakter. Der Me<sub>3</sub>Si-Substituent besitzt einen starken  $\sigma$ -Donoreffekt und führt daher zu einer Verkürzung der C<sub>Ylid</sub>-P-Bindung.

Für eine starke  $\pi$ -Akzeptorwirkung der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe spricht neben der kurzen C<sub>Ylid</sub>-Si-Bindung die starke Hochfeldverschiebung des <sup>29</sup>Si-NMR-Signals (-8.9 ppm) gegenüber Me<sub>4</sub>Si (0 ppm).

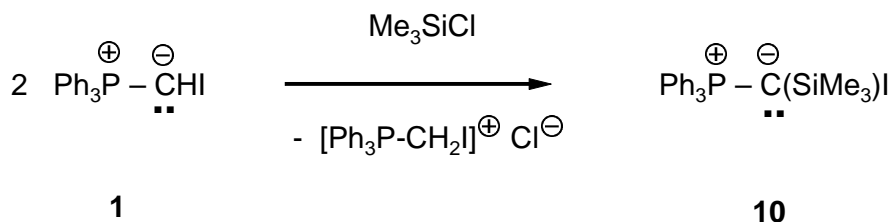
### 1.3 1-(Trimethylsilyl)-1-iod-methylen-triphenylphosphoran (10)

H.- J. Bestmann und R. Dostalek beschrieben 1989 die Synthese von Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)I durch eine Umsetzung von Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)H mit 1,2-Diiodethan und Deprotonierung des entstandenen Phosphoniumsalzes **11** durch NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [75, 93]. Das erhaltene Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)I **10** wurde zur Synthese von Vinyliodiden verwendet [75].

Die Synthese von **10** erfolgte in Anlehnung an Untersuchungen von X. Y. Li *et al.* zur Herstellung von  $\alpha$ -halogenierten Phosphoniumsalzen durch Verwendung polyhalogenerter

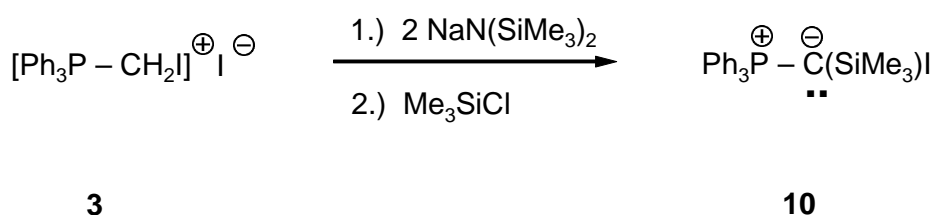
Kohlenwasserstoffe [94]. Die direkte Halogenierung von Phosphoryliden mit Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> oder I<sub>2</sub> hatte sich schon früher als ungünstig erwiesen [85].

Der von uns untersuchte neue Syntheseweg orientiert sich an den klassischen Umylidierungsreaktionen zur Knüpfung von C-Si-Bindungen an Phosphoryliden. Dabei wird **10** aus **1** durch Umylidierung mit Me<sub>3</sub>SiCl dargestellt (Schema 13).



**Schema 13.** Darstellung von **10**.

Diese Reaktion kann auch *in situ* nach der Herstellung von **1** durchgeführt werden. Es empfiehlt sich dann jedoch 2 Äquivalente NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu verwenden (Schema 14).

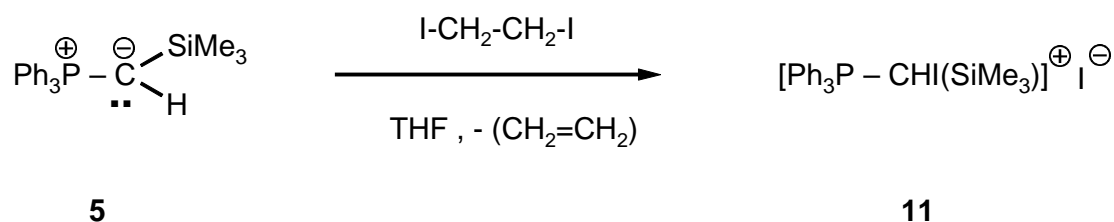


**Schema 14.** Darstellung von **10**.

Die Ausbeuten betragen nach Umkristallisation von **10** bezogen auf das Phosphoniumsalz **3** zwischen 50% und 70%.

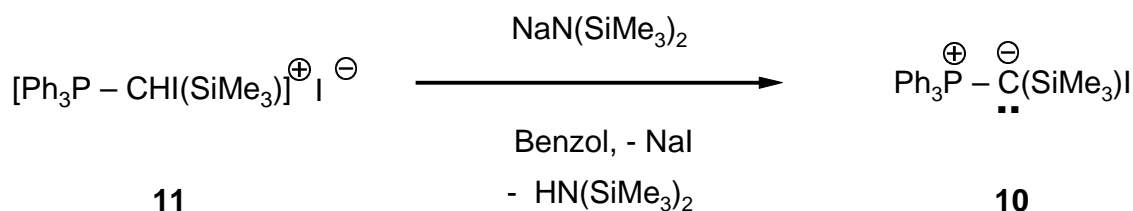
Für die Herstellung von **10** wurde ebenfalls die in der Dissertation von R. Dostalek beschriebene Synthesevorschrift verwendet [93].

Die Iodierung von **5** gelingt mit 1,2-Diodethan in THF selektiv und in ausgezeichneten Ausbeuten (Schema 15) [75, 93]. Es empfiehlt sich, das Phosphoniumsalz dunkel zu lagern bzw. sofort weiter zu **10** umzusetzen.



**Schema 15.** Bildung des Phosphoniumsalzes **11**.

Das erhaltene Phosphoniumsalz **11** wird in Benzol mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid deprotoniert (Schema 16).



**Schema 16.** Darstellung von **10**.

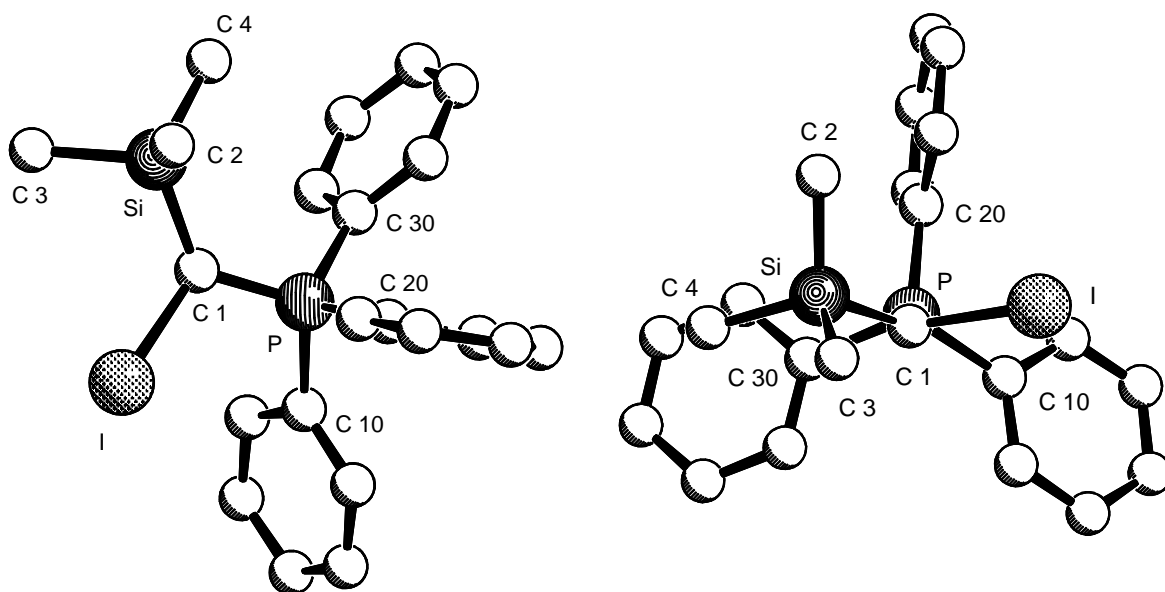
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  ist in Ausbeuten von 40-60% bezogen auf  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  zugänglich.

### 1.3.1 Spektroskopische Daten

Die Verbindung **10** besitzt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Resonanzverschiebung von 17.5 ppm gegenüber  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0$  ppm). Das NMR-Signal ist gegenüber  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  (21.1 ppm) und  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  (19.2 ppm) hochfeldverschoben. Die Verschiebung des  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atoms im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beträgt, durch den Iod-Schweratomeffekt bedingt, -17.1 ppm. Die Resonanz ist damit um ungefähr 8 ppm gegenüber  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  tieffeldverschoben. Diese Tieffeldverschiebung kann mit dem stabilisierenden Einfluß der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe in Einklang gebracht werden. Die Kopplungskonstante  $^1\text{J}(\text{C}_{\text{Ylid}}\text{P})$  beträgt 72.6 Hz. Die chemische Verschiebung im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **10** beträgt im Vergleich zu  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  (-8.9 ppm) nur noch -3.3 ppm. Dieser Effekt läßt sich auf den Einfluß des Iodsubstituenten auf das  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom zurückführen, der eine stärkere Abschirmung des Siliziums bewirkt. Die Kopplungskonstante  $^2\text{J}(\text{SiP})$  beträgt 24.6 Hz.

### 1.3.2 Die Molekülstruktur von **10**

Es gelang, von Verbindung **10** aus einer etherischen Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse zu gewinnen. Die Molekülstruktur von **10** ist nachfolgend abgebildet. Die wichtigsten Bindungswinkel und -längen sind in Tabelle 3 aufgeführt.



**Molekülstruktur von 10**

Bindung	Länge (pm)	Winkel	Wert in °
C(1)-P	170.1(4)	$\Sigma$ Winkel um C(1)	352.1
C(1)-I	214.1(4)		
C(1)-Si	185.4(4)		
Si-C(2)	185.5(5)	C(1)-Si-C(2)	113.3(2)
Si-C(3)	187.2(4)	C(1)-Si-C(3)	108.6(2)
Si-C(4)	184.6(5)	C(1)-Si-C(4)	113.35(19)
P-C(10)	182.9(4)	C(1)-P-C(10)	110.4(2)
P-C(20)*	183.0(4)	C(1)-P-C(20)*	120.0(2)
P-C(30)	182.5(4)	C(1)-P-C(30)	107.7(2)

**Tabelle 3.** Die wichtigsten Bindungswinkel und –längen von **10**; Der „unique substituent“ ist mit \* gekennzeichnet.

Das Ylidkohlenstoffatom C(1) ist schwächer pyramidalisiert als in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$ , aber stärker pyramidalisiert als in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ . Die Summe der Winkel um C(1) beträgt  $352.1^\circ$ . Die Länge der Ylidbindung C(1)-P beträgt 170.1(4) pm und ist damit größer als in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  (167.0(2) pm) und ähnlich wie in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  (169.9(3) pm).

Die C(1)-I-Bindung ist mit 214.1(4) pm um ca. 2 pm länger als in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  (212.2(3) pm). Diese Verlängerung der  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-I}$ -Bindung kann auf die Dominanz des  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten gegenüber dem Iod-Substituenten zurückgeführt werden. Im Vergleich zur  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-I}$ -Bindung in



$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{COPh})\text{I}$  (**4**) ist der Abstand in **10** jedoch immer noch um 5 pm verkürzt und entspricht ziemlich genau der C-I-Bindung in Methyljodid.

Die  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-Si}$ -Bindung (185.4(4) pm) ist im Vergleich zu  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  (181.5(2) pm) 4 pm länger und von ähnlicher Größe wie die Si-Me-Bindungen im  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten. Die  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-Si}$ -Bindungsverlängerung kann durch die Anwesenheit des Iods begründet werden, durch die die Silylstabilisierung des Carbanions an Einfluß verliert.

Es ist jedoch auch eine sterische Abstoßung der beiden Substituenten  $\text{Me}_3\text{Si}$ - und Iod denkbar, die eine stärkere Annäherung des Siliziumatoms an das  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom nicht zuläßt. Der elektronische Einfluß des Iodsubstituenten erscheint jedoch wahrscheinlicher, da sich die P-C(1)-Si-Winkel in **10** ( $128.6^\circ$ ) und  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  ( $131.7^\circ$ ) nicht signifikant unterscheiden. Würde eine sterische Hinderung zwischen  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe und Iod vorliegen, sollte dieser Winkel signifikant aufgeweitet sein.

Die negative Hyperkonjugation vom  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom zur  $[-\text{PR}_3]^+$  Gruppe hat abgenommen, da keine signifikante Bindungsverlängerung der P-C(20)-Bindung (C(20) = unique Substituent, 183.0 pm) gegenüber den anderen (182.9/ 182.5 pm) vorliegt.

### 1.3.3 Fazit

In  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  (**10**) konkurrieren die drei Substituenten  $[-\text{PPh}_3]^+$ ,  $\text{Me}_3\text{Si}$ - und I- um die Elektronendichte des carbanionischen C-Atoms. Kein Substituent dominiert, sondern alle drei gemeinsam bewirken eine Stabilisierung des ylidischen Bindungssystems, wobei der Einfluß des Iods eher gering ist. Die Einzeleffekte sind allein auf Grundlage der durch Röntgenbeugung erhaltenen Molekülstruktur nicht quantitativ zu bestimmen.

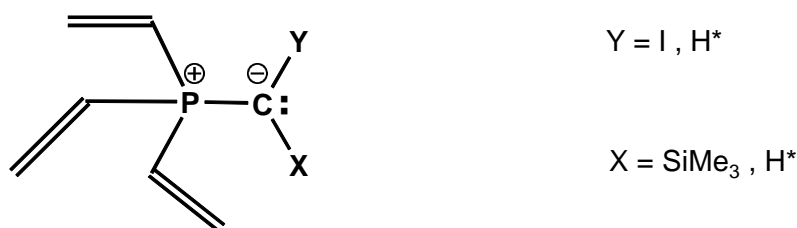
Der Bindungsabstand  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-I}$  (214.1(4) pm) hat im Vergleich zum nichtsilylierten Ylid  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  (212.2(3) pm) um 2 pm zugenommen. Diese Bindungsverlängerung deutet auf eine bevorzugte Stabilisierung von **10** durch die Phosphoniumgruppe und den  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten hin.

Der  $\pi$ -stabilisierende Effekt der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe hat in  $\text{Ph}_3\text{P}=(\text{SiMe}_3)\text{I}$  ( $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-Si} = 185.4(4)$  pm) im Vergleich zu  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  ( $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-Si} = 181.5(2)$  pm) abgenommen, wie die um 4 pm längere  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-Si}$ -Bindung beweist. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atoms von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  ( $-17.1$  ppm) ist gegenüber  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  ( $-25.2$  ppm) tieffeldverschoben, was auf eine deutliche Entschirmung des  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atoms durch die Einführung einer  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe hindeutet.

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Resonanz der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe ist gegenüber  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  (-8.9 ppm) auf -3.3 ppm tieffeldverschoben. Dies deutet auf einen stabilisierenden Einfluß des Iodsubstituenten in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  hin, der auf einer Delokalisierung der negativen Ladung des  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atoms beruhen könnte.

#### 1.4 Vergleich mit berechneten Modellstrukturen

Durch vergleichende Rechnungen hofften wir, einen tieferen Einblick in die Bindungsverhältnisse der strukturell charakterisierten iod- und silylsubstituierten Phosphoryliden zu erhalten. Die entsprechenden MP2-Rechnungen wurden von Dipl. Chemiker *Holger Hermann* aus der Arbeitsgruppe von *Prof. G. Boche* im Rahmen des Graduiertenkollegs „Metallorganische Chemie“ in Marburg durchgeführt. Das verwendete Rechenniveau orientiert sich an früheren Arbeiten von *N. W. Mitzel* (MP2/6-311G\*) und den von *D. G. Gilheany* empfohlenen Parametersätzen [22, 15]. Für die Rechnungen wurde ein vereinfachtes Strukturmodell verwendet (Abb. 7), da die Verbindungen mit drei Phenylgruppen am P-Atom auf dem theoretisch notwendigen Niveau mit den verfügbaren Ressourcen nicht zu behandeln sind. Statt der Phenylgruppen wurden Vinylgruppen verwendet, da weder  $[-\text{PH}_3]^+$  noch  $[-\text{PMe}_3]^+$  ein ausreichendes elektronisches und sterisches Modell für  $[-\text{PPh}_3]^+$  darstellen.



**Abb. 7.** Modellstruktur der auf MP2-Niveau mit folgenden Basissätzen: {C\*: (6-31+G(d)); C, P, Si: (6-31 G(d)); H\*: (6-31++G(p, d); H: (6-31G); I: (4111/4111/1) Stuttgarter ECP} behandelten Verbindungen.

Für die elektronische Vergleichbarkeit von Vinyl- und Phenylgruppen sprechen dagegen Untersuchungen die von *D. Steinborn* in einem Review näher erläutert wurden [95]. Dabei handelt es sich um vergleichende Untersuchungen an Sn und Hg substituierten

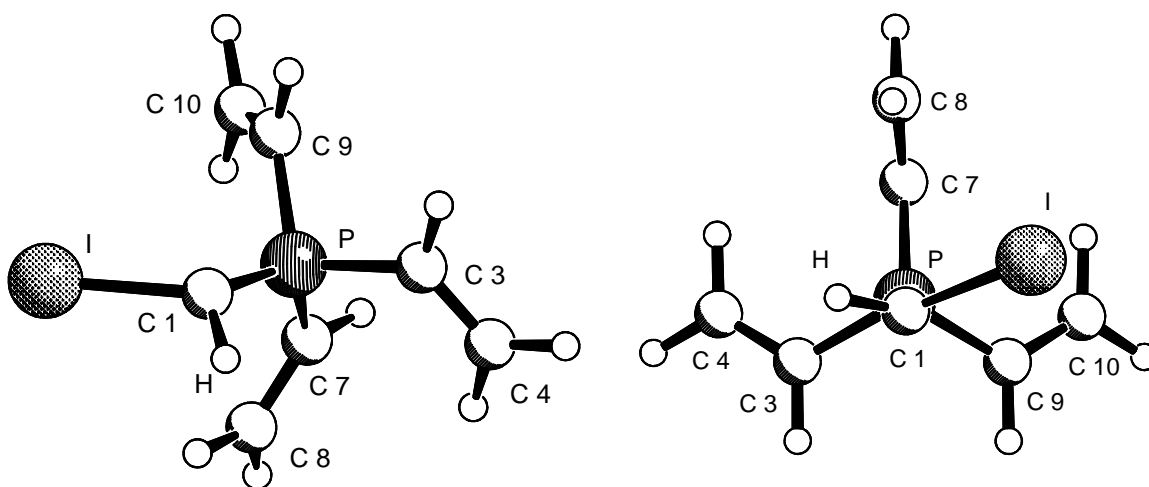
Kohlenwasserstoffen, deren Heterokern- $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten mit ihren elektronischen Eigenschaften korreliert wurden.

Die Modelle wurden auf MP2-Niveau geometrieoptimiert (MP2-Niveau mit folgenden Basis-sätzen: {C\*: (6-31+G(d); C, P, Si: (6-31 G(d)); H\*: (6-31++G(p, d); H: (6-31G); I: (4111/4111/1) Stuttgarter ECP}). Anschließend wurde eine NBO-Analyse (natural bond orbital analysis) der MP2 Elektronendichte durchgeführt [96]. Es handelt sich dabei um eine Transformation der durch (natürliche) Atomorbitale beschriebenen, delokalisierten Elektronendichte. Es resultiert eine der Lewisschreibweise von Bindungen entsprechende Beschreibung, bei der lokalisierte Orbitale, Bindungen und freie Elektronenpaare erhalten werden. Auf Grund dieser Transformation sind dann entsprechende Aussagen bezüglich des klassischen Lewisbildes der zwischen einzelnen Atomen vorliegenden Bindungen sowie Aussagen über Hybridisierung, Orbitalbesetzung und Bindungspolarität möglich.

Während der Transformation wird die Elektronendichtematrix  $\Gamma$  auf Einzentren-  $\Gamma^{\text{A}}$  und Zweizentrenblöcke  $\Gamma^{\text{AB}}$  durchsucht. Dabei werden Einzentrenblöcke mit einer Besetzungszahl von  $>1.900$  Elektronen "lone-pair" Orbitalen und mit einer Besetzung von  $> 1.999$  Elektronen Rumpforbitalen zugeordnet. Aus den Zweizentrenblöcken  $\Gamma^{\text{AB}}$  und höheren Termen werden bei einer bestimmten Mindestbesetzung Bindungsorbitale. Da diese Zuordnung auf Grund von Grenzwerten erfolgt, sind die resultierenden Daten nur im Kontext der verwendeten Methode interpretierbar.

Die berechneten Molekülstrukturen und Bindungsparameter der Moleküle **12-14** sind auf den folgenden drei Seiten aufgeführt.

### 1.4.1 1-Iod-methylen-trivinylphosphan (12)

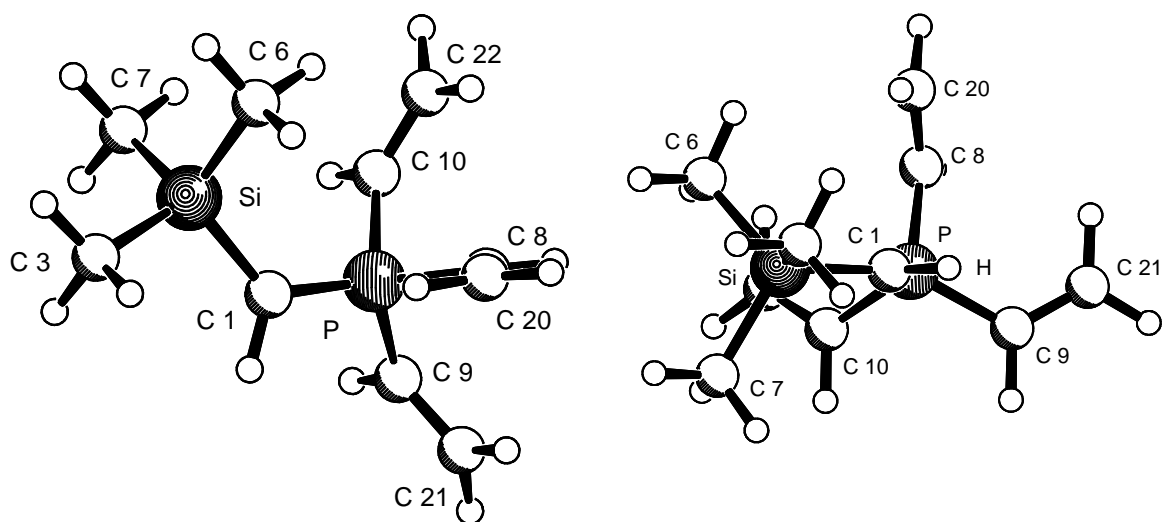


#### Berechnete Molekülstruktur von 12

$(CH_2=CH)_3P=CHI$			
Bindung	Länge (pm)	Winkel	Wert in °
C(1)-P	169.2	$\Sigma$ Winkel um C(1)	348.7
C(1)-I	213.1		
C(1)-H	108.2		
		P-C(1)-I	118.0
		P-C(1)-H	117.4
		H-C(1)-I	113.3
P-C(3)	180.2	C(1)-P-C(3)	107.0
P-C(7)*	182.2	C(1)-P-C(7)*	123.5
P-C(9)	180.0	C(1)-P-C(9)	110.9

**Tabelle 4.** Berechnete Bindungslängen und -winkel; Der „unique substituent“ ist mit \* gekennzeichnet.

## 4.2 1-Trimethylsilyl-methylen-trivinylphosphan (13)

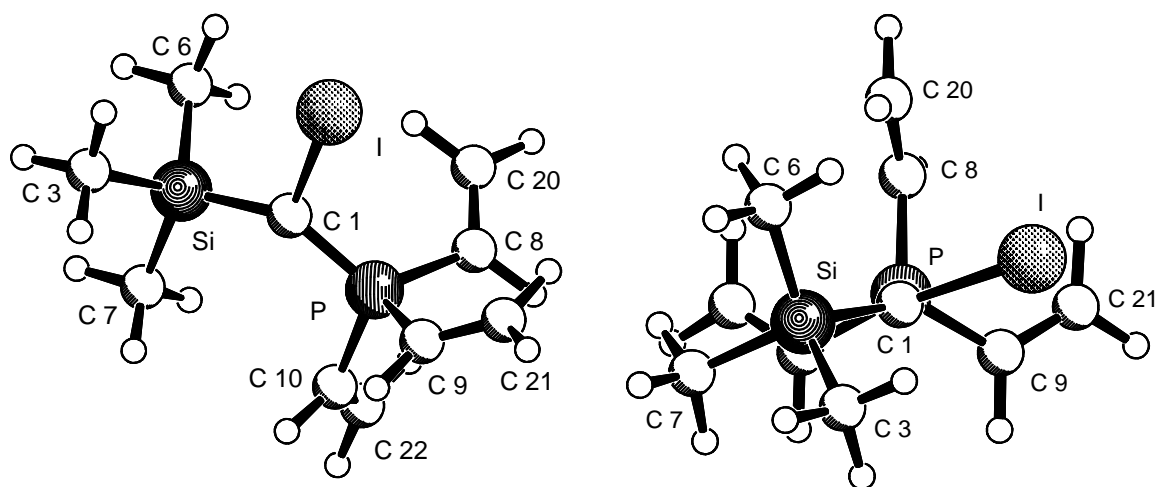


### Berechnete Molekülstruktur von 13

$(CH_2=CH)_3P=C(SiMe_3)H$			
Bindung	Länge (pm)	Winkel	Wert in °
C(1)-P	167.9	$\Sigma$ Winkel um C(1)	360
C(1)-Si	183.8		
C(1)-H	108.5		
		P-C(1)-Si	127.2
		P-C(1)-H	113.6
		H-C(1)-Si	119.2
P-C(9)	180.5	C(1)-P-C(9)	112.5
P-C(8)*	182.4	C(1)-P-C(8)*	119.8
P-C(10)	180.6	C(1)-P-C(10)	112.6
Si-C(3)	188.8	C(1)-Si-C(3)	107.0
Si-C(6)	189.5	C(1)-Si-C(6)	113.3
Si-C(7)	189.4	C(1)-Si-C(7)	113.5

**Tabelle 5.** Berechnete Bindungslängen und -winkel; Der „unique substituent“ ist mit \* gekennzeichnet.

### 1.4.3 1-Iod-1-trimethylsilyl-methylen-phosphoran (14)



**Berechnete Molekülstruktur von 14**

<i>(CH<sub>2</sub>=CH)<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>) I</i>			
Bindung	Länge (pm)	Winkel	Wert in °
C(1)-P	168.9	Σ Winkel um C(1)	358.6
C(1)-I	215.9		
C(1)-Si	184.8		
Si-C(3)	188.6	P-C(1)-Si	132.8
Si-C(6)	189.0	P-C(1)-I	112.0
Si-C(7)	189.0	I-C(1)-Si	113.8
P-C(9)	180.5	C(1)-Si-C(3)	109.6
P-C(8)*	181.7	C(1)-Si-C(6)	111.8
P-C(10)	180.2	C(1)-Si-C(7)	112.7
		C(1)-P-C(9)	114.0
		C(1)-P-C(8)*	118.7
		C(1)-P-C(10)	111.5

**Tabelle 6.** Berechnete Bindungslängen und -winkel; Der „unique substituent“ ist mit \* gekennzeichnet.

#### 1.4.4 Diskussion der erhaltenen Ergebnisse

Die berechneten Werte zeigen eine gute bis sehr gute Übereinstimmung mit den aus den Festkörperstrukturen gewonnen Bindungslängen und -winkeln. Dies zeigt sich in den Abweichungen, die bei Bindungslängen zumeist unter 2 pm und bei Winkeln unter 5° betragen.

Daher können die berechneten Molekülstrukturen von  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{CHI}$ ,  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  und  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  als zufriedenstellende Modelle für die Bindungssituation in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  und  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  betrachtet werden. In Tabelle 7 sind die Atom- sowie Fragmentladungen von  $[-\text{PR}_3]^+$  und  $[\text{Me}_3\text{Si}-]$  aufgeführt, die auf Grund der NBO-Analyse erhalten wurden.

Molekül	C*	I	H*	P	P(CH=CH) <sub>3</sub>	Si	SiR <sub>3</sub>
$(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{CHI}$ ( <b>12</b> )	-1.22	0.10	0.26	1.61	0.87	-	-
$(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ ( <b>13</b> )	-1.54	-	0.27	1.58	0.84	1.83	0.43
$(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$ ( <b>14</b> )	-1.52	0.12	-	1.67	0.92	1.89	0.48

**Tabelle 7.** Ladungen gemäß der NBO-Analyse (1 Elektron = 1).

#### Die Natur der $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Silizium-Bindung

In  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  (**13**) ist die berechnete  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-Si}$ -Bindung (183.8 pm) um ungefähr 2 pm länger, als in der experimentell bestimmten Molekülstruktur von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  (181.5(2) pm). Ob dieser Unterschied durch eine ungenügende theoretische Modellierung des  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten, durch Ungenauigkeiten bei der Ermittlung der Festkörperstruktur oder durch den Austausch der Phenyl- gegen Vinyl-Substituenten auftritt, läßt sich nicht abschließend feststellen. Der Trend der Bindungsverkürzung der  $(\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-Si})$ - relativ zu den  $(\text{Si-CH}_3)$ -Bindungen wird mit ungefähr 5 pm in berechneter (183.8 pm versus 189.2 pm) wie experimenteller Molekülstruktur (181.5(2) pm versus 186.8 pm) wiedergegeben.

	$(CH_2=CH)_3P=CHI$					$(CH_2=CH)_3P=C(SiMe_3)H$					$(CH_2=CH)_3P=C(SiMe_3)I$				
Bindung	Orbitalcharakter in %			Bindungspolarität in % Elektronendichte		Orbitalcharakter in %			Bindungspolarität in % Elektronendichte		Orbitalcharakter in %			Bindungspolarität in % Elektronendichte	
	C		X	C	X	C		X	C	X		C	X	C	X
C <sub>Ylid</sub> -P (σ)	s	36.8	31.4	59.7	40.3	s	31.7	33.4	60.1	39.9	s	36.1	31.9	61.9	38.0
	p	63.0	67.8			p	68.1	65.4			p	63.8	67.1		
C <sub>Ylid</sub> -P (π)	s	6.3	0.9	89.4	10.6	s	0.9	0.4	88.8	11.2	s	1.7	0.2	90.3	9.7
	p	93.7	63.6			p	99.1	62.7			p	98.3	60.7		
	d		35.5			d		36.9			d		39.1		
C <sub>Ylid</sub> -I	s	21.8	10.8	53.2	46.8						s	15.5	10.8	53.2	46.8
	p	78.1	88.8								p	84.5	89.0		
C <sub>Ylid</sub> -Si						s	39.1	26.3	76.2	23.8	s	46.8	24.6	78.4	21.6
						p	60.9	72.5			p	53.2	74.2		
C <sub>Ylid</sub> -H*	s	35.0	99.9	63.4	36.6	s	28.1	99.9	63.9	36.1					
	p	64.9	0.1			p	71.8	0.1							
Si-C (R <sub>1</sub> )						s	31.3	24.5	75.1	24.9	s	30.9	24.9	75.1	24.9
						p	68.7	74.3			p	69.1	73.8		
Si-C (R <sub>2</sub> )						s	31.0	24.5	75.6	24.4	s	31.1	25.4	75.5	24.5
						p	68.9	74.1			p	68.8	73.2		
Si-C (R <sub>3</sub> )						s	31.0	24.7	75.5	24.5	s	31.0	25.1	75.2	24.8
						p	68.9	73.9			p	68.9	73.6		
P-C (R <sub>unique</sub> )	s	30.9	22.5	71.3	28.7	s	31.1	22.9	71.4	28.6	s	31.1	23.1	70.5	29.5
	p	69.0	50.4			p	68.8	49.2			p	68.8	49.6		
	d		27.1			d		28.0			d		27.3		
P-C (R)	s	31.3	22.8	62.8	37.2	s	31.6	21.9	64.3	35.7	s	31.4	22.4	65.9	34.1
	p	68.6	73.7			p	68.3	71.1			p	68.5	63.4		
	d		3.5			d		6.7			d		14.2		
P-C (R)	s	31.4	23.3	64.4	35.6	s	31.6	21.7	64.7	35.3	s	31.4	22.6	62.6	37.4
	p	68.5	67.7			p	68.3	71.3			p	68.4	75.3		
	d		9.0			d		7.0			d		2.1		

**Tabelle 8.** Ausgewählte Angaben der NBO-Analyse für die Bindungspolaritäten und den Orbitalcharakter in den Molekülen **12**, **13** und **14**.



In  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  wird die experimentell gefundene Verlängerung der  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-Si}$ -Bindung von 181.5 pm in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  auf 185.4 pm in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  nur annähernd wiedergegeben. Für  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  wurde ein Wert von 183.8 pm und für  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  ein Wert von 184.8 pm berechnet.

Silizium ist als starker  $\sigma$ -Donor in Si-C-Bindungen bekannt [55]. Durch die NBO-Bindungsanalyse der Moleküle **12**, **13** und **14** wird das auch für  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-Si}$ -Bindungen in Phosphoryliden bestätigt. Die  $\sigma$ -Bindungen zwischen  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom und Si-Atom sind durch die Elektronegativitätsunterschiede stark polarisiert (ca. 78% der Elektronendichte am  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ - und 22% am Si-Atom in  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  bzw. 76% zu 24% in  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$ ). Die Bindungen sind stärker polarisiert als die  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-H}$ -Bindung in  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  (ca. 64% der Elektronendichte am  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom und 36% am Proton, siehe Tabelle 8).

Das Siliziumatom ist in den Modellsubstanzen **13** und **14**  $\text{sp}^3$ -hybridisiert. Es werden durch die NBO-Bindungsanalyse keine  $\pi$ -Bindungsanteile zwischen  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom und Si-Atom angezeigt. In den drei antibindenden  $\sigma^*$ -Orbitalen der Si-(CH<sub>3</sub>)-Bindungen befindet sich eine 0.16 bis 0.2 Elektronen entsprechende Elektronendichte (Tabelle 9).

Struktur	$(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{CHI}$	$(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$	$(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$
P-C* ( $\sigma^*$ )	0.066	0.064	0.076
P-C* ( $\pi^*$ )	0.242	0.23	0.246
C*-I ( $\sigma^*$ )	0.062		0.070
C*-H ( $\sigma^*$ )	0.027	0.028	
C*-Si ( $\sigma^*$ )		0.057	0.064
Si-Me' ( $\sigma^*$ )		0.046	0.065
Si-Me'' ( $\sigma^*$ )		0.071	0.075
Si-Me''' ( $\sigma^*$ )		0.077	0.059
P-R <sub>unique</sub>	0.117	0.115	0.108
P-R	0.092	0.094	0.102
P-R	0.093	0.092	0.095

**Tabelle 9.** Besetzung der antibindenden Orbitale ( $\sigma^*$ ) der berechneten Moleküle (1.0 = 1 Elektron).

Das Siliziumatom ist, vermutlich auf Grund des  $\sigma$ -Donorcharakters, mit +1.89 in  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  und +1.87 in  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  stark positiv geladen, da es von insgesamt vier elektronegativeren Kohlenstoffatomen als Bindungspartnern umgeben ist (Tabelle 7). Die Gruppenladung des  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten beträgt dagegen nur noch +0.48 bzw. +0.44. Das heißt, daß netto ungefähr ein halbes Elektron von den  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen in das jeweilige  $\sigma$ -Bindungsgerüst von  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  und  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  doniert wurde. Gleichzeitig wird eine Elektronendichte, die ungefähr 0.2 Elektronen entspricht, vom besetzten „lone pair“-Orbital am  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom durch negative Hyperkonjugation in  $\sigma^*$ -Si-C-Bindungen des  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten doniert.

Der stabilisierende Effekt von Silyl-Gruppen beruht also allgemein auf den  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften dieser Substituenten gegenüber dem  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom in Phosphoryliden.

### ***Die Natur der $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Iod-Bindung***

Die Iod-C(1)-Bindung ist in den beiden relevanten Rechnungen mit 213.1 pm für  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{CHI}$  und 215.9 pm für  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  von ähnlicher Länge wie in den Festkörperstrukturen von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  (212.4 pm) und  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  (214.1 pm). Der Effekt der  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -I-Bindungsverlängerung bei Silylsubstitution wird gut bestätigt.

Dem  $\sigma$ -Hybridorbital ( $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -I) ist auf Grundlage der Rechnungen ein überdurchschnittlicher p-Anteil zuzuschreiben (80-85%, d.h. ca.  $s^{0.75}p^3$ , siehe Tabelle 8). Die ermittelten Bindungslängen sind daher auch am besten mit  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -I-Bindungen zu vergleichen. Diese sind laut einer Recherche in der Cambridge Structural Data Base 215 bis 221 pm lang. Es zeigt sich, daß die  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -I-Bindungen in den behandelten Phosphorylidstrukturen generell etwas kürzer sind.

Die Kohlenstoff-Iod-Bindungen in **12** und **14** sind fast ideal kovalent (Tabelle 8). Die Elektronegativität des  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atoms und des Iodsubstituenten sind daher in den untersuchten Substanzen fast identisch (Tabelle 8).

Anhand der NBO-Ladungsanalyse läßt sich eine geringe positive Ladung des Iods in  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{CHI}$  (0.10e) und  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  (0.12e) feststellen. Die antibindenden  $\sigma^*$ -Orbitale der C-I-Bindungen sind jeweils zu ca. 3-4% populiert (Tabelle 9).

Dem Iodsubstituenten wird aber auf Grund der verkürzten  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -I-Bindungen in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  und  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{CHI}$  ein stabilisierender Einfluß auf Phosphorylide zugeschrieben.

Eine endgültige Aussage über die  $\pi$ -Akzeptor- oder  $\pi$ -Donoreigenschaften des Iodsubstituenten ist auf Grundlage der Rechnungen nicht möglich. Der aufgefundene stabilisierende Einfluß muß jedoch auf  $\pi$ -Einflüsse zurückgeführt werden, da die C<sub>Ylid</sub>-I-Einfachbindung in den berechneten Molekülen fast ideal kovalent ist und (+I)- oder (-I)- Effekte damit als Erklärung ausscheiden.

### Die Natur der C<sub>Ylid</sub>-P-Bindung

Die Ylidbindung C=P wird aus einer  $\sigma$ - und einer  $\pi$ -Bindung gebildet. Die C<sub>Ylid</sub>-P- $\sigma$ -Bindung ist polarisiert, aber mit 60% der Elektronendichte am C-Atom und 40% am P-Atom nicht so stark wie die  $\pi$ -Bindung. Die Elektronendichte der  $\pi$ -Bindung ist in allen drei berechneten Molekülen (**12**, **13** und **14**) zu 90% am Kohlenstoffatom lokalisiert. Die  $\pi$ -Bindung wird durch ein nahezu reines p-Orbital am C<sub>Ylid</sub>-Atom sowie durch p/d Hybridorbitale (60% p, 40% d) am Phosphoratom gebildet (Tabelle 8). Der p-Orbitalanteil des „lone pairs“ am C<sub>Ylid</sub>-Atom beträgt zwischen 93.7% in (CH<sub>2</sub>=CH)<sub>3</sub>P=CHI und 99.1% in (CH<sub>2</sub>=CH)<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)H.

Der vorhandene d-Orbitalanteil im p/d-Hybridorbital am Phosphor dient als Polarisierungsfunktion des p-Orbitals. Für eine ausführliche Betrachtung der Rolle von d-Orbitalen des Phosphors an der Ylid-Bindung und die mögliche Fehlinterpretationen von berechneten Orbitalbeteiligungen ist der Übersichtsartikel von *Gilheany* sehr empfehlenswert [15].

Die Ladungsanalyse ergibt am C<sub>Ylid</sub>-Atom in allen drei Modellsubstanzen (**12**, **13** und **14**) eine negative Ladungsdichte zwischen -1.22 und -1.52 e, während der [-PR<sub>3</sub>]<sup>+</sup> Substituent partiell positiv geladen ist (0.85-0.92 e) (siehe Tabelle 7).

In Phosphoryliden besteht also eine formale Doppelbindung zwischen Phosphoniumgruppe und Carbanion, jedoch ist diese außerordentlich stark polarisiert und daher die Ursache für den nukleophilen Charakter von Phosphoryliden. Die etablierte Ylid-Ylen Schreibweise macht dies anschaulich (Abb. 8).



**Abb. 8.** Ylid- und Ylenschreibweise für Phosphorylide.

In den berechneten Molekülstrukturen zeigt sich wie bei den Festkörperstrukturen eine deutliche Verlängerung der  $R_{\text{unique}}$ -P-Bindung. Dies läßt sich auf eine negative hyperkonjugative Wechselwirkung des besetzten p-Orbitals am  $C_{\text{Ylid}}$ -Atom mit einem leeren  $\sigma^*$ -Orbital der  $\text{PR}_3$ -Gruppe zurückführen. Der durch die Rechnungen als „unique substituent“ am Phosphor ausgewiesene Vinylsubstituent besitzt den stärksten d-Orbitalanteil im p/d – Hybridorbital (rund 28%) aller drei Vinylsubstituenten (Tabelle 8). Die beiden anderen Substituenten der  $[\text{PR}_{\text{unique}}\text{R}_2]^+$ -Gruppe besitzen nur einen d-Orbitalanteil von 2 bis 14%. Die Menge an Ladungsdichte, die vom besetzten p-Orbital am  $C_{\text{Ylid}}$ -Atom in die  $\sigma^*$ -Orbitale der P-R-Bindungen (R entspricht  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) doniert wird, ist bei allen drei P-R-Orbitalen ähnlich (siehe Tabelle 9).

Zwischen  $C_{\text{Ylid}}$ -Atom und Silyl-Substituent sind keine strukturellen Hinweise auf eine negative Hyperkonjugation zu finden (Tabelle 5, Tabelle 6). Es liegt keine signifikante Bindungsverlängerung oder Winkelaufweitung in den berechneten Molekülen **13** und **14** vor. Die negative Hyperkonjugation kann aber anhand der in den antibindenden Si-( $\text{CH}_3$ )-Orbitalen lokalisierten Elektronendichte nachgewiesen werden (Tabelle 9). Es ist eine ungefähr 0.2 e entsprechende Elektronendichte in den drei antibindenden  $\sigma^*$ -Orbitalen der Si-( $\text{CH}_3$ )-Bindungen lokalisiert.

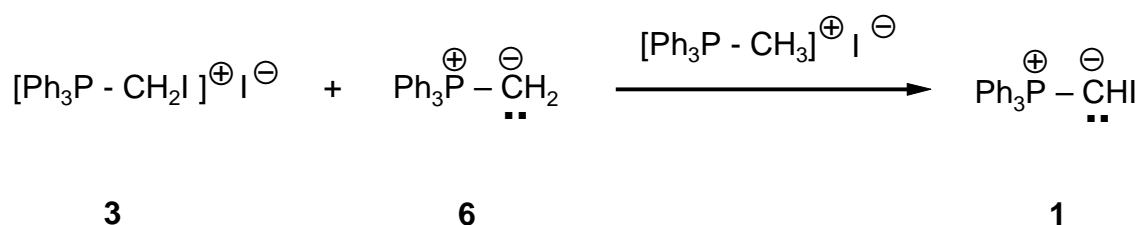
### ***1.5 Zusammenfassung der Untersuchungen an iod- und trimethylsilyl-substituierten Phosphoryliden***

Es konnten die drei Festkörperstrukturen der Ylide  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  und  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  durch Kristallstrukturanalysen bestimmt werden. Zum Vergleich wurden die drei Modellmoleküle  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{CHI}$ ,  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  und  $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  durch Rechnungen auf MP2-Niveau geometrieoptimiert und durch NBO-Analysen untersucht.

Anhand der  $C_{\text{Ylid}}$ -Si-Bindungspolaritäten wurde deutlich, daß die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten in Phosphoryliden als starke  $\sigma$ -Donoren wirken. Die  $\sigma$ -Bindung  $C_{\text{Ylid}}$ -Si ist stark polar und 80 % ihrer Elektronendichte am  $C_{\text{Ylid}}$ -Atom lokalisiert. Die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe doniert eine ungefähr 0.5 e entsprechenden Elektronendichte zum ylidischen Kohlenstoffatom.

Der  $\sigma$ -Donorcharakter von  $R_3Si$ -Gruppen stärkt die Stabilität des ylidischen Systems, obwohl dadurch zusätzliche Elektronendichte auf das ylidische Kohlenstoffatom übertragen wird [24]. Es wurde eine Verkürzung der  $C_{Ylid}$ -Si-Bindung auf 181.5 pm in  $Ph_3P=C(SiMe_3)H$  festgestellt, die auf eine Wechselwirkung des  $Me_3Si$ -Substituenten mit dem  $\pi$ -Bindungsgerüst des Phosphorylids hindeutet. Die Rechnungen ergaben, daß die drei antibindenden  $\sigma^*$ -Orbitale der  $Si-C_{Methyl}$ -Bindungen gemeinsam mit einer ungefähr 0.2 e entsprechenden Elektronendichte populierte sind.

Die Berechnungen führten zu keinen detaillierten Hinweisen auf die Art der Stabilisierung von Phosphoryliden durch Iodsubstituenten. Daß der Iodsubstituent Phosphorylide im Vergleich zum H-Substituenten stabilisiert, konnte durch ein Umylidierungsexperiment bewiesen werden (Schema 17).



**Schema 17**

Der Versuch, das entsprechende Phosphoniumsalz  $[Ph_3P-CH_2I]^+ I^-$  **3** mit  $Ph_3P=CH_2$  zu deprotonieren, war erfolgreich. Das beweist die niedrigere Basizität von  $Ph_3P=CHI$  im Vergleich zu  $Ph_3P=CH_2$ . Die verminderte Basizität bedeutet eine erhöhte Stabilität des Phosphorylids durch die Einführung des Iodsubstituenten.

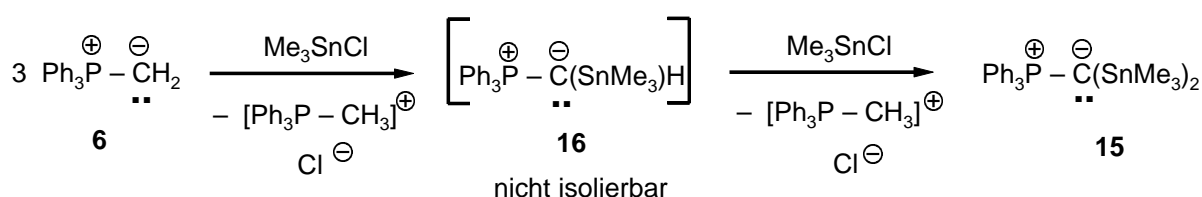


## 2 1,1-Bis(trimethylstannyl)-methylen-triphenylphosphoran (15)

Nachdem im vorigen Kapitel Betrachtungen zum Bindungsverhalten von Me<sub>3</sub>Si-Substituenten an Phosphoryliden im Vordergrund standen, soll im folgenden der Substituenteneinfluß des schwereren Homologen Zinn näher untersucht werden.

Da bis heute keine monostannylierten Triphenyl-methylen-phosphorane synthetisiert werden konnten, sollte das bismetallierte Ph<sub>3</sub>P=C(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **15** näher untersucht werden.

H. Schmidbaur und W. Tronich konnten 1967 **15** erstmals durch Umylidierung aus **6** gewinnen [58] (Schema 18).



**Schema 18.** Darstellung von **15** nach [58].

Aus ihren Ergebnissen ergibt sich, daß der Me<sub>3</sub>Sn-Substituent einen stabilisierenden Einfluß auf das Phosphorylid besitzt, da ansonsten keine Umylidierungsreaktion stattfinden würde. Aus der nochmaligen Addition von Me<sub>3</sub>SnCl an das monostannylierte Ylid schlossen die Autoren, daß **16** im Vergleich zu Ph<sub>3</sub>P=CH(SiMe<sub>3</sub>) **5** erheblich stärker nukleophil und basisch sein sollte.

Das für die folgenden Untersuchungen verwendete Ph<sub>3</sub>P=C(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **15** wurde nach der Vorschrift von Schmidbaur und Tronich synthetisiert [58]. Durch eine Änderung des Lösungsmittels von Diethylether zu THF gelang es, die Ausbeute an **15** von 55% auf 89% zu steigern. **15** ist ausgezeichnet in aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln löslich.

### 2.1 Spektroskopische Eigenschaften

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte **15** komplett NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Ph<sub>3</sub>P=C(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> war bereits IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung des stannylierten Phosphorylides beträgt 21.7 ppm. Das Signal

besitzt durch die Kopplung mit den NMR-aktiven Zinnkernen ( $^{117}\text{Sn}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) stark ausgeprägte Sn-Satelliten.

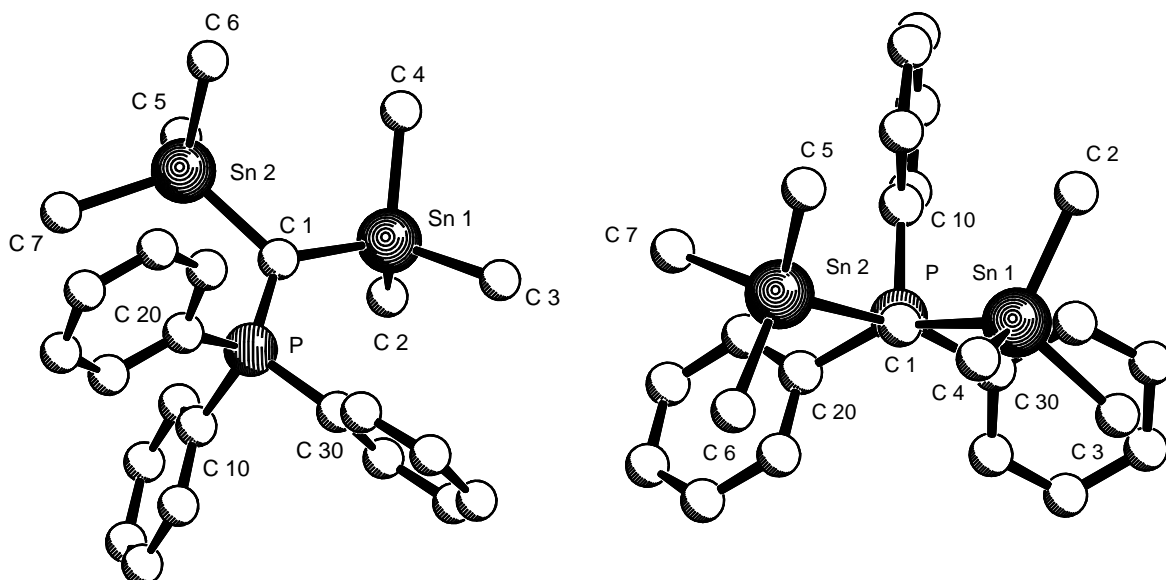
Aus dem  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum kann von **15** die Kopplungskonstante  $^2J(\text{SnP})$  mit 18 Hz ermittelt werden. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ist das entsprechende Dublett um +9.8 ppm gegenüber  $\text{Me}_4\text{Sn}$  (0 ppm) tieffeldverschoben.

Das Signal des  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atoms befindet sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei -6.1 ppm und ist damit gegenüber der Ausgangsverbindung  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  (-4.2 ppm) geringfügig hochfeldverschoben. Die Kopplungskonstante  $^1J(\text{CP})$  des Ylidkohlenstoffatoms beträgt 52.6 Hz und hat sich damit gegenüber dem Edukt ( $^1J(\text{CP}) = 98.9 \text{ Hz}$ ) verringert.

## 2.2 Die Molekülstruktur von **15**

Aus einer Pentanlösung von **15** gelang es, durch langsames Abkühlen bei  $-30^\circ\text{C}$  geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse zu erhalten.

Die Molekülstruktur von **15** ist im folgenden abgebildet und die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.



**Molekülstruktur von **15****

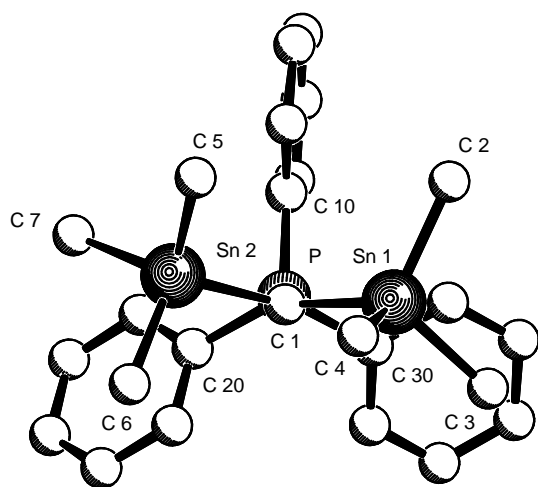


Das ylidische C(1)-Atom ist annähernd trigonal planar von den beiden Me<sub>3</sub>Sn-Substituenten und der [-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Gruppe umgeben. Die Winkelsumme um das ylidische Kohlenstoffatom beträgt 357.1°.

Bindung	Länge in pm	Winkel	Wert in °
P(1)-C(1)	166.3(5)	Σ Winkel um C(1)	357.1
Sn(1)-C(1)	210.5(5)		
Sn(2)-C(1)	211.7(5)		
Sn(1)-C(2)	213.4(7)	C(1)-Sn(1)-C(2)	113.3(3)
Sn(1)-C(3)	213.4(6)	C(1)-Sn(1)-C(3)	115.2(3)
Sn(1)-C(4)	211.0(8)	C(1)-Sn(1)-C(4)	106.6(3)
Sn(2)-C(5)	214.2(7)	C(1)-Sn(2)-C(5)	109.3(3)
Sn(2)-C(6)	215.6(7)	C(1)-Sn(2)-C(6)	109.7(3)
Sn(2)-C(7)	214.2(6)	C(1)-Sn(2)-C(7)	114.5(2)
P(1)-C(10)*	184.6(6)	C(1)-P(1)-C(10)*	118.3(3)
P(1)-C(20)	182.0(6)	C(1)-P(1)-C(20)	110.8(3)
P(1)-C(30)	182.0(5)	C(1)-P(1)-C(30)	114.4(3)

**Tabelle 10.** Die wichtigsten Strukturparameter von **15**; Der „unique substituent“ ist mit \* gekennzeichnet.

Die Bindungslänge der ylidischen Bindung ist mit 166.3(5) pm für Triphenyl-methylenphosphorane vergleichsweise kurz (vgl. Ph<sub>3</sub>P=C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; C<sub>Ylid</sub>-P = 166.8(6) pm, [97]). Das deutet auf eine starke hyperkonjugative Wechselwirkung der [-PR<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Gruppe mit dem C<sub>Ylid</sub>-



Atom hin. Die um 2.6 pm verlängerte P-C(10)-Bindung in der [-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Gruppe und der auf 118.3° aufgeweitete C(1)-P(1)-C(10) Winkel sind ebenfalls deutliche Hinweise auf starke hyperkonjugative Wechselwirkungen zwischen C(1) und dem antibindenden σ\*-Orbital der P-C(10)-Bindung.

Die C<sub>Ylid</sub>-Sn(1)- (210.5(5) pm) und die C<sub>Ylid</sub>-Sn(2)-Bindung (211.7(5) pm) sind im

Vergleich zu den Sn-CH<sub>3</sub>-Bindungen (Ø 212.6 pm) geringfügig verkürzt. Die beiden besonders stark aufgeweiteten Winkel C(1)-Sn(1)-C(3) und C(1)-Sn(2)-C(7) gehören zu Methylgruppen, die auf zwei der drei Phenylgruppen der [PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Gruppe gerichtet und deshalb zusätzlichen sterischen Wechselwirkungen ausgesetzt sind.

Zinn ist ein stärkerer  $\sigma$ -Donorsubstituent als Silizium und sollte daher das ylidische Bindungsgerüst ebenfalls gegenüber dem Zerfall in Phosphan und Carben stabilisieren [24].

### 2.3 Fazit

Verbindung **15** ist das erste strukturell charakterisierte Me<sub>3</sub>Sn-substituierte Phosphorylid. Aus der sehr kurzen C<sub>Ylid</sub>-P-Bindung kann auf die maßgebliche Stabilisierung der negativen Ladung am C<sub>Ylid</sub>-Atom durch die [-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Gruppe geschlossen werden. Die Me<sub>3</sub>Sn-Substituenten sollten auf Grund des Elektronegativitätsunterschieds von Zinn (1.8 nach Allred-Rochow) und Kohlenstoff (3.0) als starke  $\sigma$ -Donoren in den C<sub>Ylid</sub>-Sn-Bindungen wirken.

Die Me<sub>3</sub>Sn-Substituenten sind nicht in der Lage, starke  $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem phosphoniumstabilisierten Carbanion einzugehen. Dies kommt in den nur unwesentlich gegenüber den Sn-CH<sub>3</sub>-Bindungen verkürzten C(1)-Sn(1) und C(1)-Sn(2)-Bindungslängen (Ø C<sub>Ylid</sub>-Sn 211.1 pm vs. Ø Sn-CH<sub>3</sub> 212.6 pm) zum Ausdruck. Die beiden Me<sub>3</sub>Sn-Substituenten schirmen durch ihre Größe das potentielle Reaktionszentrum C(1) sterisch stark ab.

## 3 1-(Cyclopentadienyl-dichloro-titanyl)-methylen-triphenylphosphoran (91)

Das [CpTiCl<sub>2</sub>] Komplexfragment besitzt eine mit 10 Elektronen besetzte Valenzschale. Diese kann durch einen vierten Liganden, der neben einer  $\sigma$ -Bindung auch  $\pi$ -Wechselwirkungen eingehen kann, bis auf 14 e (1  $\sigma$ - + 1  $\pi$ -Bindung {z. B. [CpTiCl<sub>2</sub>(N=PPh<sub>3</sub>)] [98]}) oder 16 e (1  $\sigma$ - + 2  $\pi$ -Bindungen, [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>]) aufgefüllt werden. Ein Phosphorylidligand würde wie der vergleichbare Phosphoraniminato-Ligand eine  $\sigma$ - und eine  $\pi$ -Bindung mit dem Metallzentrum eingehen. Die  $\pi$ -Donoreigenschaften des Ylidliganden sollten sich deshalb anhand der einfachen und übersichtlichen Struktur der Verbindung [CpTiCl<sub>2</sub>{CH=PPh<sub>3</sub>}] durch eine

**90**

Die Synthese von  $[\text{CpTiCl}_2\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  (**91**) gestaltete sich jedoch nicht so problemlos wie erwartet. Die Umylidierung führt neben dem in

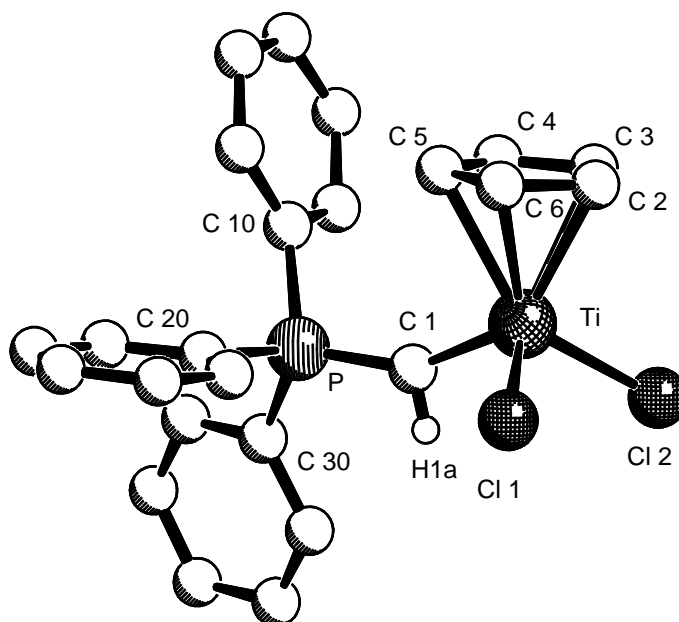
42

### 3.1 Spektroskopische Daten

Die NMR-Verschiebungen des  $C_{Ylid}$ -Atoms und des daran gebundenen Protons sind für eine starke elektronische Entschirmung des ylidischen C-Atoms durch den  $[CpTiCl_2]$ -Substituenten charakteristisch. Das Signal für das Proton ist auf 11.07 ppm verschoben und besitzt eine Kopplungskonstante  $^2J(HP)$  von 5.85 Hz. Das Signal für das ylidische Kohlenstoffatom ist auf 191.2 ppm gegenüber TMS verschoben und besitzt eine Kopplungskonstante  $^1J(CP)$  von 41.1 Hz. Das  $^{31}P$ -NMR-Signal des Phosphorylids befindet sich bei 8.6 ppm.

### 3.2 Die Molekülstruktur von 91

Durch Abkühlen auf  $-30^\circ C$  gelang es, aus einer Mischung der Verbindungen **91** und **92** in Toluol rote Kristalle zu erhalten. Die roten Kristalle wurden kristallstrukturanalytisch untersucht und erwiesen sich als Verbindung **91**. Die wichtigsten Bindungslängen und –winkel der Verbindung sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

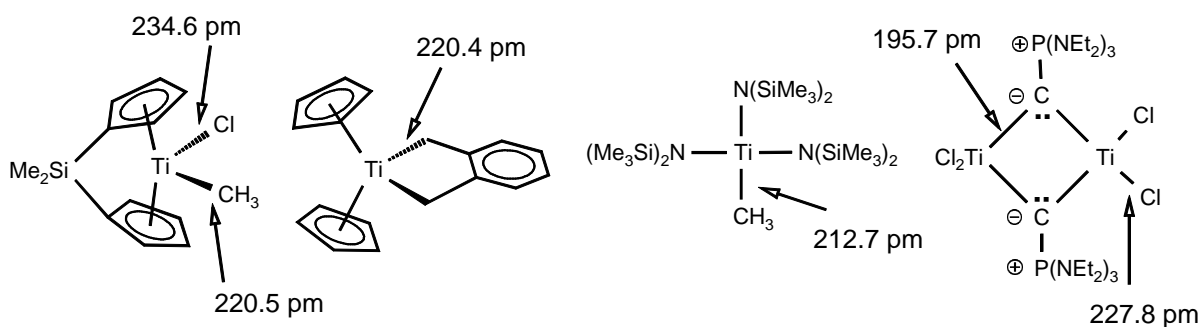


Molekülstruktur von 91

Bindung	Länge in pm	Winkel	Wert in °
P(1)-C(1)	192.4(5)	$\Sigma$ Winkel um C(1)	359
Ti-C(1)	170.7(5)		
Ti-Cl(1)	231.4(2)	C(1)-P(1)-C(10)*	111.7(2)
Ti-Cl(2)	229.7(2)	C(1)-P(1)-C(20)	112.1(3)
P(1)-C 10)*	180.6(4)	C(1)-P(1)-C(30)	113.5(2)
P(1)-C(20)	182.0(5)		
P(1)-C(30)	181.0(5)		
Ti-C(2)	230.5(7)		
Ti-C(3)	232.3(7)		
Ti-C(4)	235.2(6)		
Ti-C(5)	235.7(6)		
Ti-C(6)	233.6(6)		

**Tabelle 11.** Die wichtigsten Bindungslängen und –winkel der Verbindung **91**. Der „unique substituent“ ist mit \* gekennzeichnet.

Wie erwartet ist die  $C_{Ylid}$ -Ti-Bindung (192.4 pm) gegenüber einer C-Ti-Einfachbindung um 10-18 pm verkürzt. Einige Beispiele für Komplexe mit Ti-C-Einfachbindungen sind in Abb. 9 aufgeführt.

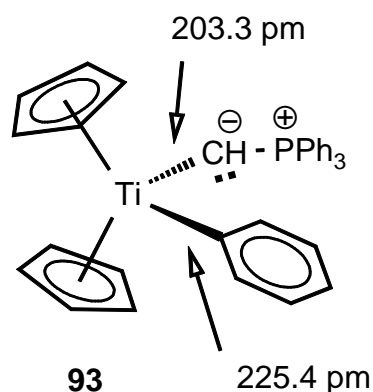


**Abb. 9.** Bekannte Verbindungen mit Ti-C-Bindungen.

Der von *H. Schmidbaur* veröffentlichte Phosphorylid-Komplex mit verbrückenden Ylidliganden (Abb. 9) besitzt auf Grund der geringeren Lewis-Acidität des Titan-Zentrums längere  $C_{Ylid}$ -Ti-Bindungen (195.7(2) pm) als **91** (192.4 pm) [101].

Wird das Titan-Zentrum durch einen weiteren Cp-Liganden elektronisch stärker abgesättigt (siehe dazu die Abbildung auf der nächste Seite, **93**), so ist folgerichtig auch eine geringere  $\pi$ -Wechselwirkung des Ylidliganden mit dem Metallzentrum festzustellen als in **91** [106]. Der

$C_{Ylid}$ -Ti-Abstand vergrößert sich deshalb um 11 pm (**93**:  $C_{Ylid}$ -Ti = 203.3 pm) gegenüber dem Abstand in  $[CpTiCl_2\{CH=PPh_3\}]$  (192.4 pm).



Sehr eindrucksvolle Sonden für die  $\pi$ -Wechselwirkungen des Phosphorylidliganden mit dem Metallzentrum sind auch die Ti-Cl Abstände in den drei Komplexen  $[CpTiCl_3]$ ,  $[Cp_2TiCl_2]$  und  $[CpTiCl_2\{CH=PPh_3\}]$ . Während diese in  $[CpTiCl_3]$  mit 222.4 pm recht kurz sind [107], verlängern sie sich um 8-9 pm bei der Substitution des Metalls mit dem  $2\pi$ -Elektronendonator ( $-CH=PPh_3$ ) (230.5 pm). Werden

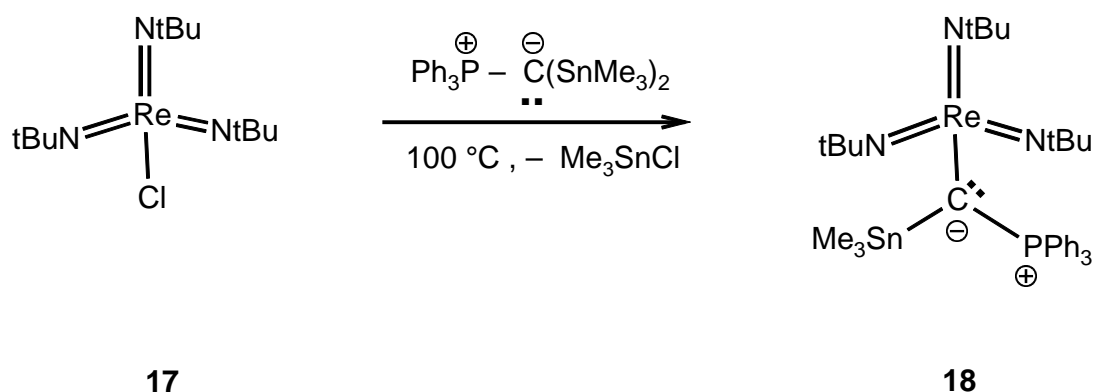
durch einen zweiten Cp-Liganden, einen 4  $\pi$ -Elektronendonator, nicht nur 2 sondern 4 Elektronen über geeignete Orbitale mit  $\pi$ -Symmetrie zum Metallzentrum doniert, dann nimmt der Ti-Cl-Abstand nochmals um 5-6 pm zu (236.5 pm in  $[Cp_2TiCl_2]$ )[108]. Die Länge der Ti-Cl-Bindung ist also eine empfindliche Sonde, um die  $\pi$ -Donorstärke eines Liganden an einem  $[CpTiCl_2]$ -Metallfragment zu beurteilen.

### 3.3 Fazit

Es gelang, den Komplex  $[CpTiCl_2\{CH=PPh_3\}]$  durch eine Umylidierungsreaktion zu synthetisieren und seine Molekülstruktur zu ermitteln. Es konnten auf Grundlage der  $C_{Ylid}$ -Ti- und der Ti-Cl-Bindungslängen die starken  $\pi$ -Donor-Eigenschaften des Liganden ( $-CH=PPh_3$ ) festgestellt und belegt werden. Die Metall- $C_{Ylid}$ -Bindung (192.4 pm) ist um 10-18 pm gegenüber einer Ti-C-Einfachbindung verkürzt. Dies ist ein deutliches Indiz für starke  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem  $C_{Ylid}$ -Atom und dem Zentralatom Titan. Die Ti-Cl-Bindungen reagieren auf die Einführung des  $2\pi$  e-Donors ( $-CH=PPh_3$ ) mit einer Verlängerung der Metall-Halogen-Bindung um ungefähr 8-9 pm, d. h. von 222.4 pm auf durchschnittlich 230 pm. Der Abfluß von Elektronendichte vom ylidischen Kohlenstoffatom zum Metall läßt sich ebenfalls am starken Tieffeld-Shift des  $C_{Ylid}$ -Atoms erkennen (192.2 ppm).

#### 4 1-Tri(*t*butylimido)rhenyl-1-(trimethylstannyl)-methylen-triphenylphosphoran (18)

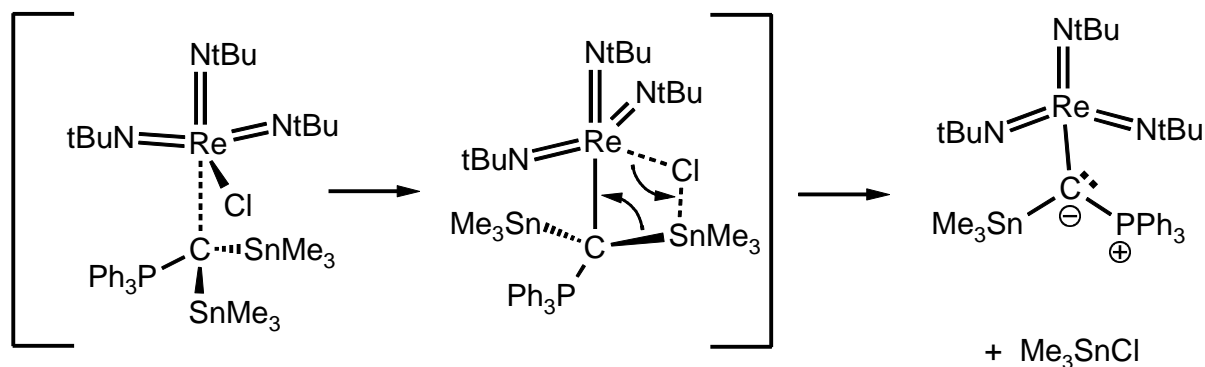
Die Verbindung **18** kann aus  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{Cl}]$  (**17**) und  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  (**15**) in Toluol hergestellt werden. Dazu werden **17** und **15** in Toluol gelöst und auf 100°C erhitzt. Die Reaktion verläuft unter Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  (Schema 20).



**Schema 20**

Der Verlauf der Reaktion kann  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch gut verfolgt werden und verläuft erst bei 100°C vollständig. Das gebildete  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  kann mit dem Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt werden und **18** in Toluol oder Pentan als orangefarbener Feststoff kristallisiert werden.

Die Reaktion verläuft nach dem nukleophilen Angriff des Phosphorylids vermutlich über ein fünffach koordiniertes Metallzentrum, von dem sich das Chlorid unter Angriff auf eine  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppe abspaltet (Schema 21).



**Schema 21**

Das gebildete  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  addiert *nicht* elektrophil an eine der Imidofunktionen. Daraus wird ersichtlich, daß diese durchschnittlich mehr als zwei Bindungen zum Metallzentrum ausbilden und daher keinen besonders stark ausgeprägten nukleophilen Charakter mehr besitzen.

Das Phosphorylid wechselt über einen intermediär gebildeten Donor/Akzeptor-Komplex einen schlecht stabilisierenden Substituenten gegen einen besser stabilisierenden aus. Dies entspricht in der betrachteten Reaktion einer Transmetallierung bzw. einem Rhenium-Zinn-Austausch.

#### 4.1 Spektroskopische Eigenschaften

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung des ylidischen Kohlenstoffatoms beträgt 35.6 ppm. Die Kopplungskonstante  $^1J(\text{CP})$  ist mit 48.5 Hz im Vergleich zu  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  (98.9 Hz) und  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  (85.1 Hz) geringer, aber von ähnlicher Größenordnung wie in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  (52.6 Hz). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung beträgt +26.2 ppm und zeigt damit keine Veränderung gegenüber  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  (26.4 ppm). Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal der  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Substituenten ist gegenüber dem Edukt nur geringfügig von 9.8 ppm auf 10.9 ppm verschoben. Die Kopplungskonstante  $^2J(\text{PSn})$  ändert sich jedoch erheblich von 18 Hz auf 103.3 Hz. Die IR-Schwingungsbanden der  $\text{Re}=\text{N}$ -Bindungen ( $1209/1265\text{ cm}^{-1}$ ) weichen geringfügig von den Metall-Stickstoffschwingungen der Verbindung **19**  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  ( $1207/1261\text{ cm}^{-1}$ ) zugeordneten Werten ab.

Die Zuordnung von  $\text{Re}=\text{N}$ -Valenzschwingungen auf Grundlage von Literaturwerten ist nur schlecht möglich, da in vielen Artikeln keine IR-Schwingungen angegeben werden oder keine Zuordnung der Schwingungen vorgenommen wurde [65, 109, 110, 111, 112]. Ein Zitat aus dem Übersichtsartikel von D. A. Wigley von 1994 [113] beschreibt die Situation folgendermaßen:

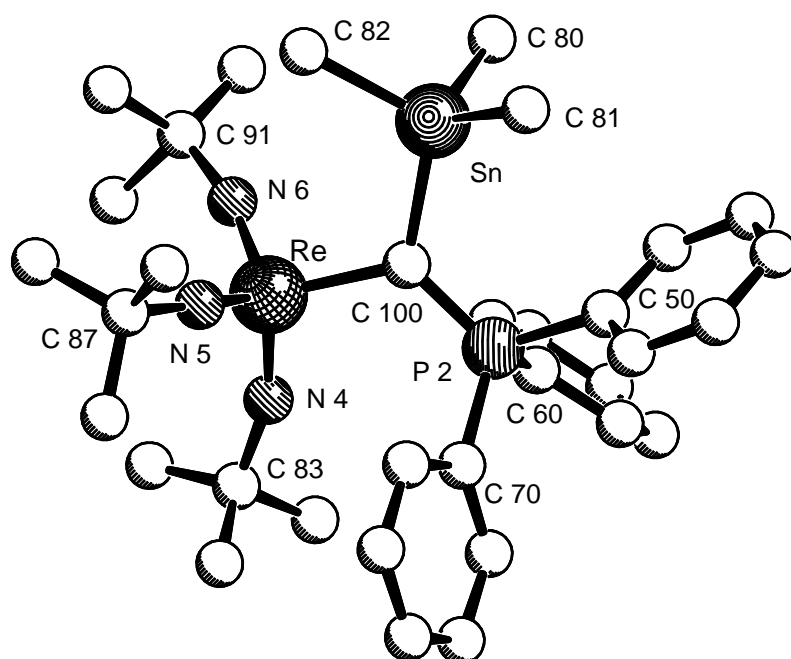
„Vibrational spectroscopy has proven to be of limited utility in imido chemistry since most metal-nitrogen  $\nu(\text{MN})$  stretches appear to be strongly coupled to other metal-ligand vibrations in the molecule. Most imido complexes are characterized by two IR active modes that have been attributed to the  $\text{M}=\text{N}-\text{R}$  linkage, one about  $1100\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$  and the other around  $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ . Which band is associated with the  $\nu(\text{MN})$  versus  $\nu(\text{NC})$  modes is unclear and perhaps *neither* mode is representative of a simple diatomic oscillator.“



Bei drei dieser gekoppelten Oszillatoren wird die Bandenzuordnung daher ohne eine komplette Schwingungsanalyse unmöglich. Auf Grund dessen sind auch keine Aussagen über die Bindungsstärke der Metall-Stickstoffbindungen auf Grundlage von IR-Daten möglich.

#### 4.2 Die Molekülstruktur von **18**

Es gelang, von **18** aus einem Toluol-Pentan-Gemisch bei -30°C geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse zu gewinnen.



#### Molekülstruktur von **18B**

Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle **18A** und **18B**. Die Molekülstruktur eines der beiden Moleküle ist oben abgebildet. Die wichtigsten Strukturparameter der beiden Moleküle sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

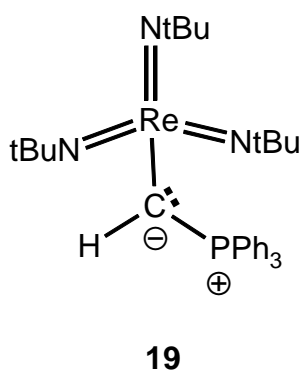
In **18** sind das Phosphor- und das Metallzentrum tetraedrisch und das C<sub>Ylid</sub>-Atom annähernd trigonal-planar von Substituenten umgeben. Die <sup>t</sup>Butylimidosubstituenten sind so angeordnet, daß sterische Wechselwirkungen minimiert werden. Die Winkel um das metallierte, phosphoniumstabilisierte Carbanion weichen in Molekül A und B nur unwesentlich voneinander ab.

<i>Molekül 18A</i>		<i>Molekül 18B</i>	
<b>Bindung</b>	<b>Länge in pm</b>	<b>Bindung</b>	<b>Länge in pm</b>
C(1)-Re(1)	202.6(8)	C(100)-Re(2)	204.8(8)
C(1)-P(1)	168.4(8)	C(100)-P(2)	167.1(9)
C(1)-Sn(1)	212.3(8)	C(100)-Sn(2)	212.2(9)
Re(1)-N(1)	176.0(7)	Re(2)-N(4)	169.6(9)
Re(1)-N(2)	174.3(8)	Re(2)-N(5)	172.1(8)
Re(1)-N(3)	176.4(6)	Re(2)-N(6)	172.1(7)
Re(1)-N(Ø)	175.6	Re(2)-N(Ø)	171.3
Sn(1)-C(2)	214.0(10)	Sn(2)-C(80)	214.4(12)
Sn(1)-C(3)	213.2(8)	Sn(2)-C(81)	216.6(9)
Sn(1)-C(4)	215.9(10)	Sn(2)-C(82)	214.9(11)
P(1)-C(20)*	183.3(7)	P(2)-C(50)	182.0(8)
P(1)-C(30)	182.0(8)	P(2)-C(60)*	184.0(9)
P(1)-C(40)	180.7(8)	P(2)-C(70)	182.3(9)
N(1)-C(5)	141.1(12)	N(4)-C(83)	144.3(12)
N(2)-C(9)	144.7(11)	N(5)-C(87)	143.3(13)
N(3)-C(13)	147.8(11)	N(6)-C(91)	144.4(12)
<b>Bindungswinkel</b>	<b>Wert in °</b>	<b>Bindungswinkel</b>	<b>Wert in °</b>
Winkelsumme um C(1)	358.1	Winkelsumme um C(100)	359.9
Re(1)-C(1)-Sn(1)	116.9(4)	Re(2)-C(100)-Sn(2)	116.0(4)
Re(1)-C(1)-P(1)	120.5(4)	Re(2)-C(100)-P(2)	120.0(5)
P(1)-C(1)-Sn(1)	120.7(4)	P(2)-C(100)-Sn(2)	123.9(5)
C(1)-Re(1)-N(1)	107.3(3)	C(100)-Re(2)-N(4)	108.9(4)
C(1)-Re(1)-N(2)	107.3(3)	C(100)-Re(2)-N(5)	107.5(3)
C(1)-Re(1)-N(3)	106.1(3)	C(100)-Re(2)-N(6)	106.7(4)
C(1)-Sn(1)-C(2)	113.3(4)	C(100)-Sn(2)-C(80)	109.2(4)
C(1)-Sn(1)-C(3)	110.3(3)	C(100)-Sn(2)-C(81)	114.4(4)
C(1)-Sn(1)-C(4)	110.3(4)	C(100)-Sn(2)-C(82)	112.1(4)
C(1)-P(1)-C(20)	115.5(4)	C(100)-P(2)-C(50)	112.8(4)
C(1)-P(1)-C(30)	112.2(4)	C(100)-P(2)-C(60)	115.8(4)
C(1)-P(1)-C(40)	114.1(4)	C(100)-P(2)-C(70)	114.3(4)

**Tabelle 12.** Die wichtigsten Strukturparameter der beiden Moleküle **18A** und **18B**; Der „unique substituent“ ist mit \* gekennzeichnet.

Die C<sub>Ylid</sub>-Re-Abstände weichen in Molekül **18A** (202.6(8) pm) und **18B** (204.8(8) pm) um ca. 2 pm voneinander ab. Dieser Unterschied im C<sub>Ylid</sub>-Re-Abstand korrespondiert mit einer längeren bzw. kürzeren durchschnittlichen Re=N<sub>Imido</sub>-Bindungslänge (175.6 pm für Molekül **18A**, 171.3 pm für Molekül **18B**). Das deutet auf eine sehr flexible, anpassungsfähige Re=N<sub>Imido</sub>-Bindungsordnung hin, die sich der  $\pi$ -Basizität des Phosphorylidliganden bereitwillig anpaßt. Die Ausgangsthese, daß der [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>]-Substituent eine empfindliche Sonde für die  $\pi$ -Donoreigenschaften des an ihn gebundenen Liganden darstellt, wird dadurch untermauert.

Durch einen Vergleich mit dem von *M. Schopf* strukturell beschriebenen Komplex [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{CH=PPh<sub>3</sub>}] **19** [25, 114] wird das bestätigt (Abb. 10). In Komplex **19** korrespondiert eine extrem kurze C<sub>Ylid</sub>-Re-Bindung (193.1 pm) mit stark aufgeweiteten Re=N-Bindungen ( $\angle$  178.7 pm).



Re-C <sub>Ylid</sub>	193.1 (11) pm
$\angle$ Re = N <sub>Imido</sub>	178.7 pm
C <sub>Ylid</sub> -P	167.8 (8) pm
Re-C <sub>Ylid</sub> -P	127.4 (6)°
Re-C <sub>Ylid</sub> -H	122 (5)°
H-C <sub>Ylid</sub> -P	111 (5)°

**Abb. 10**

Der Re-C<sub>Ylid</sub>-P-Winkel (127.4(6)°) ist in [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{CH=PPh<sub>3</sub>}] um 7° gegenüber dem Idealwert von 120° (unter Annahme einer sp<sup>2</sup>-Hybridisierung für C<sub>Ylid</sub>) aufgeweitet, so daß die sperrigen Substituenten [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>] und [PPh<sub>3</sub>] möglichst weit voneinander entfernt sind. In **18** ist das nicht möglich, da der Me<sub>3</sub>Sn-Substituent mehr Platz beansprucht als das Proton in **19**. Der Re-C<sub>Ylid</sub>-P-Winkel ist daher in [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{C(SnMe<sub>3</sub>)=PPh<sub>3</sub>}] (120.3°) kleiner als in [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{CH=PPh<sub>3</sub>}] (127.4°).

Wie Tabelle 13 zeigt, weisen **18A** und **18B** eine deutliche hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen dem metallsubstituierten C<sub>Ylid</sub>-Atom und der [-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Gruppe auf. Die Substitution des Ylidkohlenstoffatoms mit dem [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>]-Komplexfragment führt *nicht* zu einer deutlichen Schwächung der ylidischen Bindung.

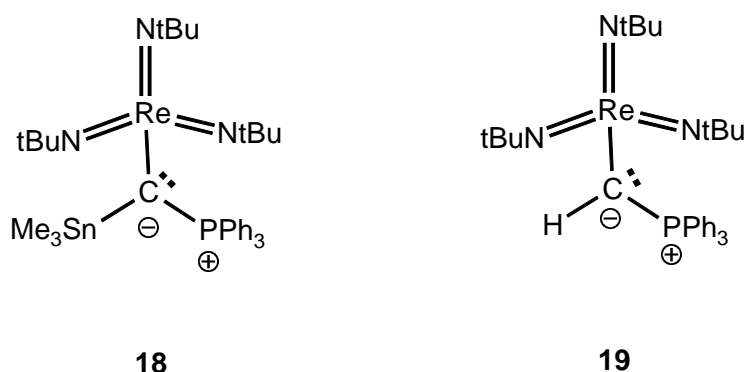
$[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]\text{-X}$	$\text{X} = \{\text{CH}=\text{PPh}_3\}$ <b>19</b>	$\text{X} = \{\text{C}(\text{SnMe}_3)=\text{PPh}_3\}$ <b>18A</b>	$\text{X} = \{\text{C}(\text{SnMe}_3)=\text{PPh}_3\}$ <b>18B</b>
Re-C <sub>Ylid</sub>	193.1(11) pm	202.6(8) pm	204.8(8) pm
Ø Re = N	178.7 pm	175.6 pm	171.3 pm
C <sub>Ylid</sub> -P	167.8(10) pm	168.4(8) pm	167.1(9) pm
P-Ph	181.5(9) pm	182.0(8) pm	182.0(8) pm
P-Ph <sub>unique</sub>	192.8(11) pm	183.3(7) pm	184.0(9) pm
P-Ph'	174.0(10) pm	180.7(8) pm	182.3(9) pm

**Tabelle 13.** Vergleich der Bindungslängen in den Komplexen **18A**, **18B** und **19**.

Es liegt der Schluß nahe, daß eine  $p_\pi\text{-d}_\pi$ -Konjugation vorliegt. Das involvierte  $\pi$ -Bindungssystem umfaßt dabei alle in  $\pi$ -Bindungen involvierten Teile des Moleküls **18**, d.h. die  $[\text{PPh}_3]^+$ -Gruppe und die (C<sub>Ylid</sub>=P)-Bindung, die C<sub>Ylid</sub>-Re- und auch die drei Re=N<sub>Imido</sub>-Bindungen.

### 4.3 Fazit

Die Verbindung  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{SnMe}_3)=\text{PPh}_3\}]$  **18** ist fast quantitativ aus dem bisstannylierten Ylid  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  und  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{Cl}]$  zugänglich. Diese Reaktion entspricht formal einer Transmetallierung eines Carbanions von Zinn auf Rhenium. Der Einfluß des  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Substituenten auf die Molekülstruktur des Komplexes **18** im Vergleich zum Proton in Verbindung **19** ist erheblich (vgl. Tabelle 13).



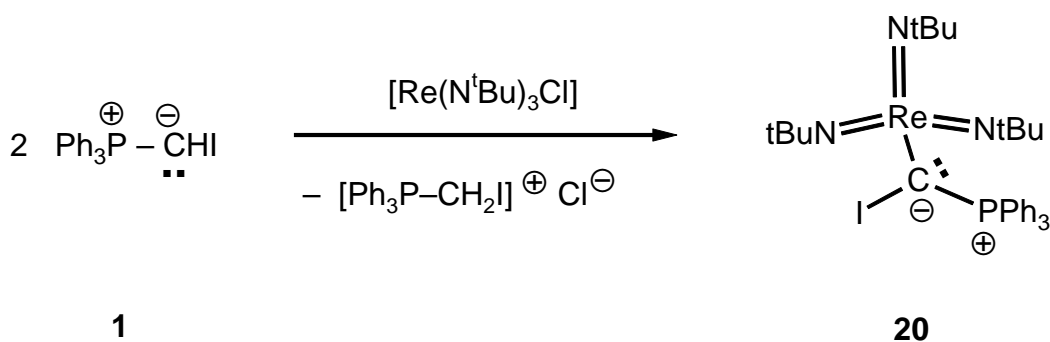
**Abb. 11**

Er bewirkt eine Verlängerung der C<sub>Ylid</sub>-Re-Bindung von 193.1 pm ([Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{CH=PPh<sub>3</sub>}]) auf durchschnittlich 203.5 pm ([Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{C(SnMe<sub>3</sub>)=PPh<sub>3</sub>}]) die mit einer Verkürzung der durchschnittlichen Re=N<sub>Imido</sub>-Bindung (**19** = 178.7 pm versus **18** = 173.5 pm) einhergeht. Auf Grundlage der Strukturinformationen aus den Molekülstrukturen von **18A/B** und **19** wird das Vorliegen eines konjugierten p<sub>π</sub>-d<sub>π</sub>-Bindungssystems in Komplexen der Form ([Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{C(R)=PPh<sub>3</sub>}]) angenommen. Dieses konjugierte Bindungssystem beinhaltet sowohl die [PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Gruppe wie auch die C<sub>Ylid</sub>=P-Bindung, die Re-C<sub>Ylid</sub>-Bindung und das Re=N<sub>Imido</sub>-Bindungsgerüst.

Die durchschnittliche Länge der Metall-Stickstoff-Bindungen erweist sich offensichtlich als eine gute Sonde für die π-Donoreigenschaften des Phosphorylidliganden.

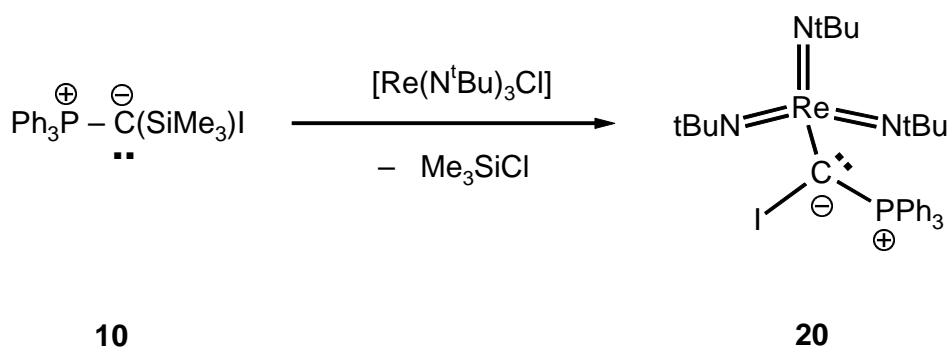
## 5 1-Tri(<sup>t</sup>butylimido)rhenyl-1-iod-methylen-triphenylphosphan (**20**)

Die Verbindung [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{C(I)=PPh<sub>3</sub>}] (**20**) kann auf zwei alternativen Synthesewegen erhalten werden. Durch eine Umylidierungsreaktion ist **20** aus **1** in einer Ausbeute von 53 % zugänglich (Schema 22).



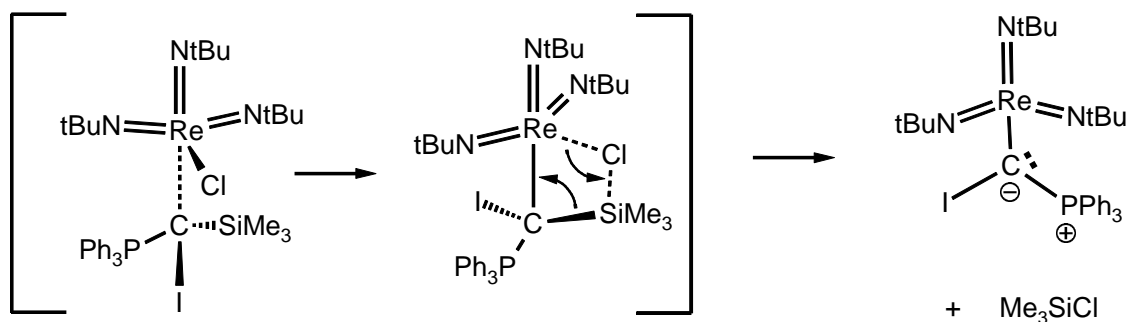
**Schema 22**

[Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{C(I)=PPh<sub>3</sub>}] kann ebenfalls durch Me<sub>3</sub>SiCl-Abspaltung aus **10** und [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>Cl] synthetisiert werden. Die Reaktion findet bei 80-100°C in Toluol laut NMR-Untersuchungen praktisch quantitativ statt (Schema 23).



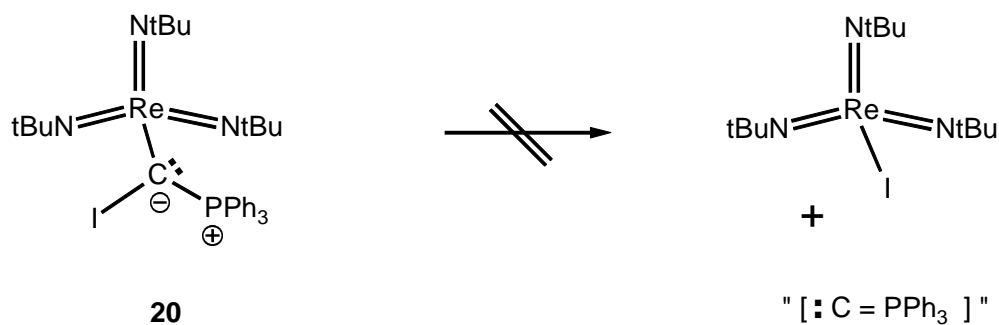
**Schema 23**

Die Reaktion verläuft über einen kurzlebigen Donor-/Akzeptor-Komplex, der dann unter  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Abspaltung zu **20** zerfällt (Schema 24). Der Donor-/Akzeptor-Komplex kann auf Grund seiner geringen Lebensdauer NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR- wie auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sind nur Edukt- und Produktsignale detektierbar.



**Schema 24**

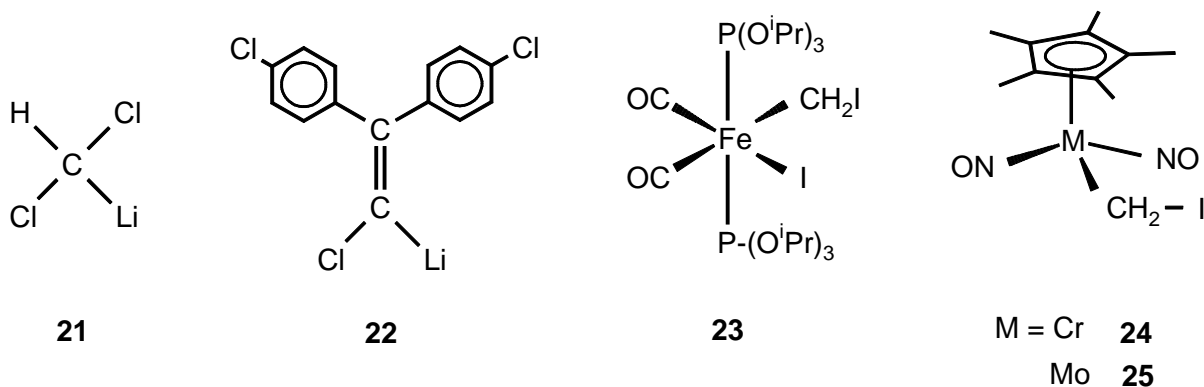
Das entstehende Phosphorylid **20** ist formal ein Carbenoid. Dieses ist bei  $100^\circ\text{C}$  überraschenderweise über mehrere Stunden stabil gegenüber einer  $\alpha$ -Eliminierung von  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{I}]$ . Die Bildung des bisher unbekannten Carbens „ $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}:$ “ ist offensichtlich sehr ungünstig.



**Schema 25.** Der Zerfall von Verbindung **20** in Carben und Metallhalogenid durch  $\alpha$ -Eliminierung wird nicht beobachtet.

Das hypothetische Carben „ $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}:$ “ wäre, wenn man es in seine Komponenten zerlegt, das Phosphinaddukt eines „nackten“ Kohlenstoffatoms.

Es gibt nur wenige Verbindungen, die einen Metall- und Halogensubstituenten an einem Kohlenstoffatom geminal gebunden besitzen und bei Raumtemperatur stabil sind. Im Falle von Alkalimetallen sind diese thermodynamisch instabil und thermisch labil [4, 68, 115, 116]. Zwei Beispiele für carbenoide Verbindungen mit Alkalimetallen, die strukturell charakterisiert wurden, sind in Abb. 12 aufgeführt.



**Abb. 12.** Beispiele für Organometallverbindungen mit geminaler Anordnung von Metall- und Halogensubstituent an einem Kohlenstoffatom.

Auch an Übergangsmetallen sind nur wenige solcher Strukturelemente mit Iodsubstituenten realisiert worden [117, 118, 119]. Einige Beispiele sind in Abb. 12 abgebildet. In **24** und **25** erweist sich die C-I-Bindungslänge als metallabhängig (Cr = 212.7(11) pm, Mo = 215.4(12) pm).

Unter den Übergangsmetallen, die einen Iodomethyl-Liganden o.ä. besitzen, ist kein Metallzentrum in der formal höchsten Oxidationsstufe und der Elektronenkonfiguration ( $d^0$ ).

Die Verbindung **20** ist damit die erste strukturell charakterisierte Organometallverbindung, in der sich ein Iodsubstituent geminal zu einem Metallzentrum in der höchsten Oxidationsstufe gebunden befindet.

### 5.1 Spektroskopische Eigenschaften

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atoms ist durch den Schweratomeffekt des Iods auf 7.6 ppm gegenüber vergleichbaren Verbindungen ( $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$   $\delta = 35.8$  ppm; und  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{SnMe}_3)=\text{PPh}_3\}]$   $\delta = 35.6$  ppm) hochfeldverschoben. Die Kopplungskonstante

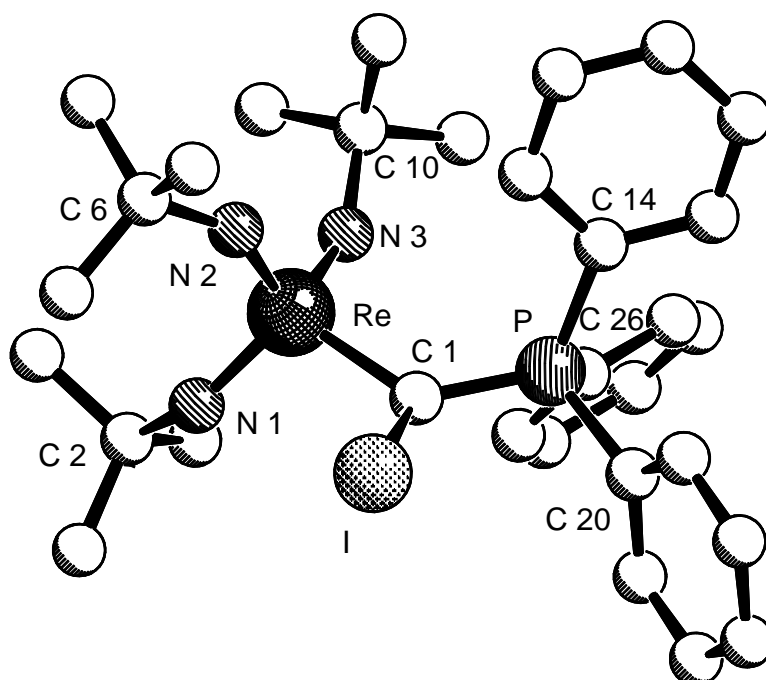
$^1J(\text{CP})$  ist mit 35.2 Hz relativ gering im Vergleich zu  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  (98.9 Hz) und  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  (85.1 Hz), aber von ähnlicher Größenordnung wie in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  (31.7 Hz). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von **20** beträgt 31.9 ppm und zeigt damit eine erhebliche Tieffeldverschiebung gegenüber  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  (26.4 ppm) und  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{SnMe}_3)=\text{PPh}_3\}]$  (26.2 ppm).

Die IR-Schwingungsbanden, die den  $\text{Re}=\text{N}$ -Bindungen zugeordnet werden (1203 und 1259  $\text{cm}^{-1}$ ) weichen geringfügig von den bei  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  (1207/ 1261  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{SnMe}_3)=\text{PPh}_3\}]$  (1209/ 1265  $\text{cm}^{-1}$ ) ermittelten Werten ab.

## 5.2 Die Molekülstruktur von **20**

Es gelang, aus einer Etherlösung von **20** bei  $-30^\circ\text{C}$  geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse zu gewinnen. Die wichtigsten Bindungsparameter und –winkel der Festkörperstruktur von **20** sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

In  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{I})=\text{PPh}_3\}]$  sind das Rhenium- und Phosphorzentrum jeweils tetraedrisch koordiniert. Das Ylidkohlenstoffatom ist erheblich pyramidalisiert. Dies kann anhand der Winkelsumme um C(1) ( $353.2^\circ$ ) nachgewiesen werden.



**Molekülstruktur von **20****



Die  $C_{Ylid}$ -Re-Bindung ist 204.7(8) pm und die  $C_{Ylid}$ =P-Bindung 169.0(8) pm lang. Die für C(1)-I gefundene Bindungslänge beträgt 214.2(7) pm und entspricht damit der in  $Ph_3P=C(SiMe_3)I$  gefundenen  $C_{Ylid}$ -I-Bindungslänge (214.1(4) pm).

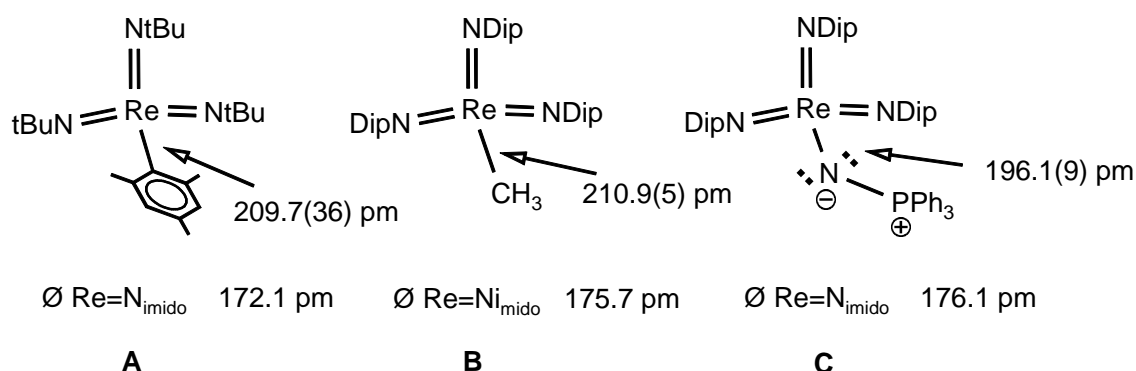
Das ist kürzer als im mesomeriestabilisierten  $Ph_3P=C(I)COPh$  **4**, in dem die  $C_{Ylid}$ -I-Bindungslänge zu 219(5) pm bestimmt wurde, und länger als in  $Ph_3P=CHI$  ( $C_{Ylid}$ -I = 212.2(3) pm).

Ein möglicher Carbenoid-Charakter von  $[Re(N^tBu)_3\{C(I)=PPh_3\}]$  kann auf Grund der Festkörperstruktur nicht bestätigt werden. In diesem Fall müßte die Dissoziation in Metallhalogenid und Carben durch eine ausgeprägt lange Kohlenstoff-Halogen-Bindung vorgezeichnet sein [115, 116], was aber in **20** nicht zutrifft.

Bindung	Bindungslänge in pm	Bindungswinkel	Wert in °
C(1)-Re	204.7(8)	$\Sigma$ Winkel um C(1)	353.2
C(1)-P	169.0(8)		
C(1)-I	214.2(7)		
P(1)-C(14)*	181.3(8)	C(1)-P-C(14)*	117.9(4)
P(1)-C(20)	181.1(8)	C(1)-P-C(20)	111.5(4)
P(1)-C(26)	182.1(8)	C(1)-P-C(26)	107.8(4)
Re-N(1)	174.2(6)	C(1)-Re-N(1)	107.8(3)
Re-N(2)	176.1(7)	C(1)-Re-N(2)	107.6(3)
Re-N(3)	174.8(6)	C(1)-Re-N(3)	106.9(3)
( $\emptyset$ ) Re-N	175.0		
N(1)-C(2)	148.1(10)	P-C(1)-I	114.3(4)
N(2)-C(6)	144.6(11)	P-C(1)-Re	126.8(4)
N(3)-C(10)	144.2(9)	Re-C(1)-I	112.4(4)

**Tabelle 14.** Die wichtigsten Bindungsparameter und –winkel der Festkörperstruktur von **20**; Der „unique substituent“ ist mit \* gekennzeichnet.

Die Länge der durchschnittlichen  $Re=N_{Imido}$ -Bindung (175 pm) deutet ebenso wie die verkürzte  $C_{Ylid}$ -Re-Bindung (204.7 pm) auf eine starke  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Ylidligand und Metallzentrum hin (Abb. 13).



**Abb. 13.** Vergleichsstrukturen für  $\text{Re}=\text{N}_{\text{imido}}$ - und  $[\text{Re}(\text{NR})_3\text{-R}]$ -Bindungslängen [**A**: 120, **B**: 121, **C**: 122].

Die Länge der C(1)-P-Bindung (169.0(8) pm) und der aufgeweitete Winkel C(1)-P-C(14) ( $117.9^\circ$ ) deuten auf eine hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen dem  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom und der  $[\text{-PPh}_3]^+$  Gruppe hin.

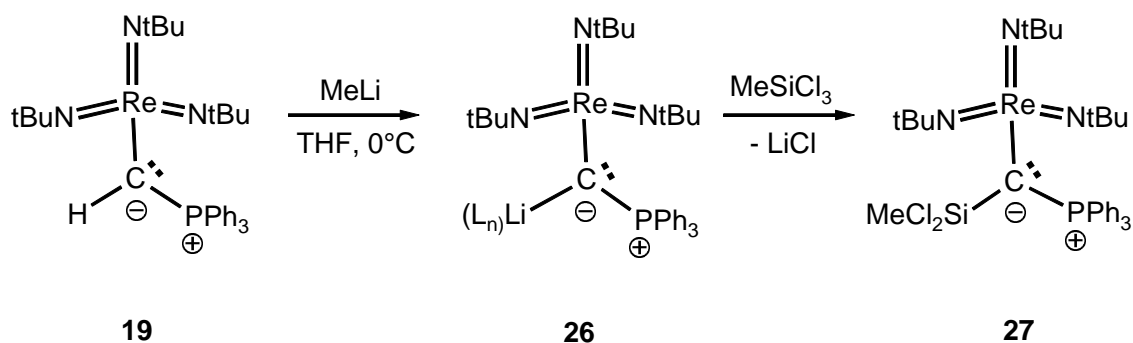
### 5.3 Fazit

$[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{I})=\text{PPh}_3\}]$  (**20**) ist sowohl durch eine Umylidierungsreaktion aus zwei Äquivalenten  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  wie auch durch  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Abspaltung aus  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  und  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{Cl}]$  zugänglich. Die zweite Reaktion entspricht einer Transmetallierung des Phosphorylids von Silizium auf Rhenium. In **20** ist die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanz durch den Schweratomeffekt des Iods auf 7.6 ppm hochfeldverschoben.

Verbindung **20** ist formal, durch die geminal angeordneten Metall- und Iodsubstituenten, ein Carbenoid. Die  $\alpha$ -Eliminierung des Metallhalogenids findet nicht statt, da dann ein vermutlich thermodynamisch ungünstiges Carben „ $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}:$ “ bzw. ein phosphanstabiliertes „nacktes“ Kohlenstoffatom entstehen würde (Schema 25). Die  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-I}$ -Bindung (214.2 pm) ist nicht aufgeweitet, sondern kürzer als eine normale C ( $\text{sp}^3$ )-I-Bindung (215-223 pm) aber länger als eine durchschnittliche I-C( $\text{sp}^2$ )-Bindung (203-208 pm).

**6 1-Tri(*t*butylimido)rhenyl-1-(dichlormethylsilyl)-methylen-triphenyl-phosphoran (27)**

Die Synthese von **27** gelingt durch die Umsetzung von **26** mit MeSiCl<sub>3</sub> in THF zwischen -78°C und 50°C (Schema 26). Die Verbindung **26** konnte erstmals von *M. Schopf* synthetisiert werden [25].



### Schema 26

Das Produkt **27** ist in Ausbeuten von ca. 60% nach Umkristallisation aus Toluol / Pentan als rotbrauner Feststoff isolierbar. Als Nebenprodukt konnte durch NMR-Spektroskopie  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMeCl}_2)_2$  identifiziert werden. Dieses bildet sich unter den Reaktionsbedingungen vermutlich aus **27** durch eine Transmetallierung von Rhenium auf Silizium.

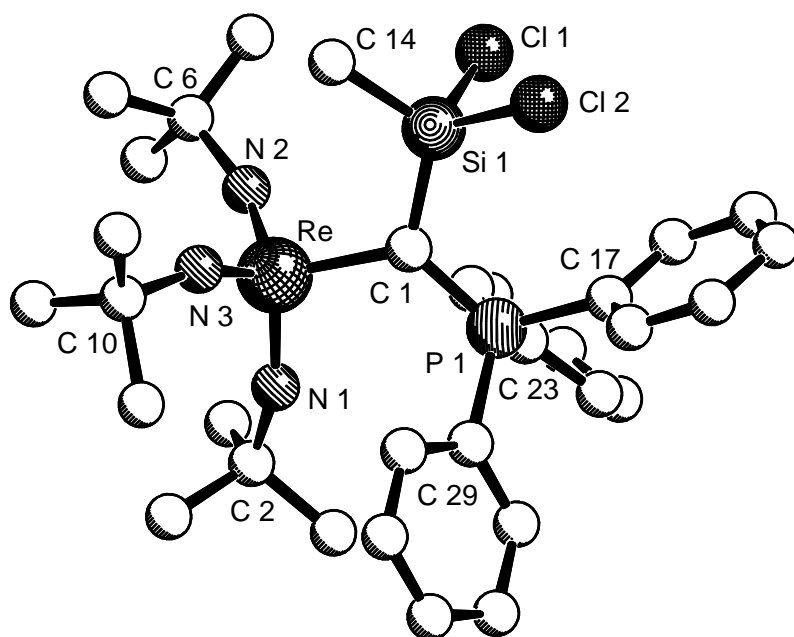
### 6.1 Spektroskopische Eigenschaften

Das Signal des ylidischen Kohlenstoffatoms erscheint im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 34.3 ppm und besitzt eine Kopplungskonstante  $^1\text{J}(\text{CP})$  von 70.4 Hz. Die Phosphorresonanz des Ylidliganden befindet sich bei +26.0 ppm. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebung des  $\text{MeCl}_2\text{Si}$ -Substituenten konnte zu 12.6 ppm  $\{^2\text{J}(\text{SiP}) = 17.0 \text{ Hz}\}$  gegenüber  $\text{SiMe}_4$  (0 ppm) bestimmt werden. Die IR-Schwingungen für die Metall-Stickstoff-Bindungen des Komplexfragments  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]$  befinden sich bei 1263 und  $1209 \text{ cm}^{-1}$ .

## 6.2 Die Molekülstruktur von 27

Es gelang, aus einer Mischung von Toluol und Pentan bei  $-20^{\circ}\text{C}$  Einkristalle von **27** zu erhalten. Im untersuchten Kristall liegen in einer asymmetrischen Einheit zwei unabhängige

Moleküle von **27** vor. Die wichtigsten Bindungslängen und –winkel von **27A** und **27B** sind in Tabelle 15 aufgeführt.



### Molekülstruktur von **27A**

In **27** ist das Rheniumatom tetraedrisch durch drei Imido- und einen Ylidliganden umgeben. Der Ylidligand besitzt ein nahezu planares C<sub>Ylid</sub>-Atom (Winkelsumme 356.7° in **27A** bzw. 357.9° in **27B**). In **27** ist die C<sub>Ylid</sub>-Re-Bindung mit 208.0 pm (**27A**) und 207.7 pm (**27B**) etwas kürzer als die Re-C-Einfachbindung in [Re(NDip)<sub>3</sub>]-CH<sub>3</sub> (210.9 pm [121]). Im Vergleich zu anderen [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{C(R)=PPh<sub>3</sub>}] Strukturen ist die C<sub>Ylid</sub>-Re-Bindung in **27A** und **27B** als vergleichsweise lang zu bezeichnen.

[Re(N <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> {CH=PPh <sub>3</sub> }]	193.1 pm	[Re(N <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> {C(SnMe <sub>3</sub> )=PPh <sub>3</sub> }] A/B	202.6 / 204.8 pm
[Re(N <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> {C(I)=PPh <sub>3</sub> }]	204.7 pm	[Re(N <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> {C(CONH <sup>t</sup> Bu)=PPh <sub>3</sub> }]	207.6 pm

### C<sub>Ylid</sub>-Re-Bindungslängen ausgewählter Moleküle.

Die Längen der Re=N<sub>Imido</sub>-Bindungen differieren in den Molekülen **27A** und **27B** sehr stark. Die durchschnittliche Bindungslänge der Re=N-Bindungen ist jedoch annähernd gleich, so daß von ähnlichen Bindungsverhältnissen in Molekül **27A** und **27B** ausgegangen werden kann. Im Vergleich zu [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{CH=PPh<sub>3</sub>}] (Ø Re=N<sub>Imido</sub> = 178.7 pm) sind die Re=N-Bindungen in **27A/B** (Ø Re=N<sub>Imido</sub> = 173.5 pm) um ungefähr 5 pm verkürzt.

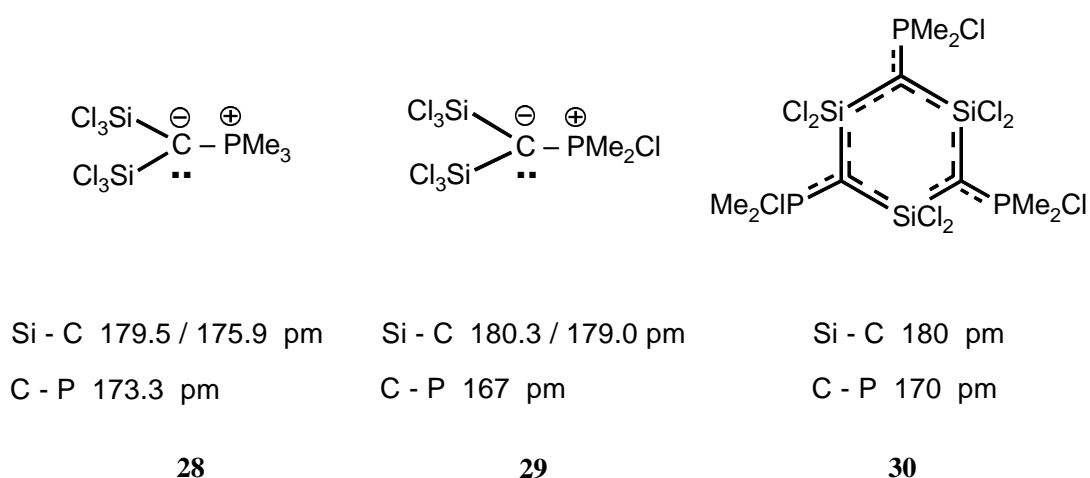
<i>Molekül 27A</i>		<i>Molekül 27B</i>	
<b>Bindung</b>	<b>Bindungslänge</b>	<b>Bindung</b>	<b>Bindungslänge</b>
C(1)-Re(1)	208.0(9)	C(35)-Re(2)	207.7(9)
C(1)-P(1)	171.3(9)	C(35)-P(2)	170.4(9)
C(1)-Si(1)	179.3(8)	C(35)-Si(2)	180.3(8)
Re(1)-N(1)	175.6(7)	Re(2)-N(4)	172.0(8)
Re(1)-N(2)	176.0(8)	Re(2)-N(5)	173.1(9)
Re(1)-N(3)	169.7(8)	Re(2)-N(6)	174.9(8)
(Ø) Re(1)-N	173.8	(Ø) Re(2)-N	173.3
Si(1)-C(14)	185.4(10)	Si(2)-C(48)	184.5(12)
Si(1)-Cl(1)	209.6(3)	Si(2)-Cl(3)	210.2(4)
Si(1)-Cl(2)	208.6(4)	Si(2)-Cl(4)	209.5(4)
P(1)-C(17)	182.5(9)	P(2)-C(51)	181.5(10)
P(1)-C(23)*	183.1(9)	P(2)-C(57)*	182.7(8)
P(1)-C(29)	181.7(8)	P(2)-C(63)	181.0(9)
N(1)-C(2)	144.3(12)	N(4)-C(36)	147.9(13)
N(2)-C(6)	145.0(12)	N(5)-C(40)	148.9(14)
N(3)-C(10)	149.7(12)	N(6)-C(44)	145.8(13)
<b>Bindungswinkel</b>	<b>Wert in °</b>	<b>Bindungswinkel</b>	<b>Wert in °</b>
Σ Winkel um C(1)	356.7	Σ Winkel um C(35)	357.9
C(1)-Re(1)-N(1)	106.8(3)	C(35)-Re(2)-N(4)	107.9(4)
C(1)-Re(1)-N(2)	107.6(3)	C(35)-Re(2)-N(5)	108.3(4)
C(1)-Re(1)-N(3)	108.2(4)	C(35)-Re(2)-N(6)	107.0(4)
C(1)-P(1)-C(17)	113.5(4)	C(35)-P(2)-C(51)	114.9(4)
C(1)-P(1)-C(23)*	114.9(4)	C(35)-P(2)-C(57)*	108.6(4)
C(1)-P(1)-C(29)	112.1(4)	C(35)-P(2)-C(63)	113.3(4)
C(1)-Si(1)-C(14)	114.6(4)	C(35)-Si(2)-C(48)	117.8(5)
C(1)-Si(1)-Cl(1)	111.9(3)	C(35)-Si(2)-Cl(3)	111.3(3)
C(1)-Si(1)-C(2)	116.5(3)	C(35)-Si(2)-Cl(4)	115.0(3)

**Tabelle 15.** Die wichtigsten Bindungslängen und –winkel von **27A** und **27B**; Der „unique substituent“ ist mit \* gekennzeichnet.

In **27** ist der C<sub>Ylid</sub>-Si-Abstand gegenüber einer C-Si-Einfachbindung verkürzt (**27A** = 179.3 pm / **27B** = 180.3 pm). Dies wird besonders deutlich, wenn man die durchschnittlichen Bindungslängen der Si-C<sub>Ylid</sub>- und Si-(CH<sub>3</sub>)-Bindungen miteinander vergleicht (Ø C<sub>Ylid</sub>-Si in **27A/B** = 179.8 pm vs. Ø Si-CH<sub>3</sub> in **27A/B** 185.0 pm) (Tabelle 15).

Die durchschnittlichen Atomabstände für (MeCl<sub>2</sub>Si)-C-Bindungen betragen zwischen 184 pm und 187 pm (Cambridge Structural Data Base-Recherche für sp<sup>2</sup> hybridisierte Kohlenstoffe mit MeCl<sub>2</sub>Si-Substituenten).

Die C<sub>Ylid</sub>-SiCl<sub>x</sub>-Bindungen in den von *G. Fritz et al.* synthetisierten Molekülen **28**, **29** und **30** sind von vergleichbarer Länge wie in **27A/B** (Abb. 14) [123].



**Abb. 14.** Verschiedene Chlorsilanyl-substituierte Phosphorylide. Die Schreibweise für **30** entspricht der in der Originalpublikation von *G. Fritz* [123].

Die Si-C(l)-Bindungen sind in [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{C(SiCl<sub>2</sub>Me)=PPh<sub>3</sub>}] (208.5-210.1 pm) gegenüber den durchschnittlichen Werten für Si-Cl-Bindungen in MeCl<sub>2</sub>Si-Substituenten (203-206 pm, Cambridge Structural Data Base) um 4-5 pm verlängert. Diese Bindungsverlängerung spricht für eine starke negativ-hyperkonjugative Wechselwirkung des phosphoniumstabilisierten Carbanions mit dem MeCl<sub>2</sub>Si-Substituenten. Es zeigt sich, daß die antibindenden Orbitale der zwei Si-Cl-Bindungen energetisch tiefer liegen als die σ\*-Orbitale der Si-C<sub>Methyl</sub>-Bindungen. Die starke Wechselwirkung des Carbanions mit der MeCl<sub>2</sub>Si-Gruppe führt in der Folge zu einer Verlängerung der C<sub>Ylid</sub>-Re- und einer Verkürzung der Re=N<sub>Imido</sub>-Bindungslängen.

In  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{SiCl}_2\text{Me})=\text{PPh}_3\}]$  sind die hyperkonjugativen Wechselwirkungen des  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atoms mit der  $[-\text{PPh}_3]^+$  Gruppe auf Grund der Länge der Ylid-Bindung ( $\varnothing \text{C}_{\text{Ylid}}-\text{P} = 170.8 \text{ pm}$ ) und der sehr ähnlichen Werte für die Winkel  $\text{C}_{\text{Ylid}}-\text{P}-\text{C}_{\text{Phenyl}}$  als abgeschwächt einzuschätzen. Die  $\pi$ -Akzeptorstärke von  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]$  und  $[\text{SiMeCl}_2]$  führt zu einer Abnahme der negativen Hyperkonjugation mit der Phosphoniumgruppe.

### 6.3 Fazit

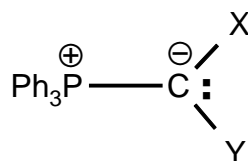
Das erstmals synthetisierte  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{SiCl}_2\text{Me})=\text{PPh}_3\}]$  (**27**) ist ein metall-/metalloid-substituiertes Phosphorylid, das am ylidischen Kohlenstoffatom die beiden Substituenten  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]$ - und  $\text{MeCl}_2\text{Si}$ - aufweist.

Der  $\text{MeCl}_2\text{Si}$ -Substituent besitzt eine kürzere  $\text{C}_{\text{Ylid}}-\text{Si}$ -Bindung (**27A** = 179.3 pm / **27B** = 180.3 pm) als in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  (181.5 pm) oder  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  (185.4 pm). Die starke Wechselwirkung zwischen dem  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom und Silizium beruht auf negativer Hyperkonjugation, die sich ebenfalls durch eine Verlängerung der  $\text{Si}-\text{Cl}$ -Bindungen (208.5-210.1 pm) um 5 pm bemerkbar macht. Innerhalb der Standardabweichungen ist kein bevorzugter (unique) Chlorsubstituent am Silizium feststellbar.

Die bei allen untersuchten Phosphoryliden der allgemeinen Struktur  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{R})=\text{PPh}_3\}]$  längste  $\text{C}_{\text{Ylid}}-\text{Re}$ -Bindung (**27A** = 207.7 pm / **27B** = 208.0 pm) ist eine Folge der starken  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen  $\text{MeCl}_2\text{Si}$ -Substituent und  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom. Diese  $\pi$ -Wechselwirkung entspricht in ihrer Stärke in etwa der, die zwischen dem Amidsubstituenten ( $-\text{CO}-\text{NH}^t\text{Bu}$ ) und dem  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom in Verbindung **89** (siehe Teil B; Kapitel 5) vorliegt. Als Konsequenz der reduzierten  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Phosphorylidliganden und dem Metallkomplexfragment verkürzen sich die Rhenium-Stickstoffbindungen auf durchschnittlich 173.5 pm im Vergleich zu  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  (178.7 pm).

## 7 Zusammenfassung der Ergebnisse zu Substituenteneffekten an Phosphoryliden

Die Substituenteneffekte von X und Y auf die Ladungsverteilung und damit die Reaktivität von Phosphoryliden beruhen auf  $\sigma$ - und  $\pi$ -Effekten. Durch die grundlegende Arbeit von H. J. Bestmann und P.v.R. Schleyer ist bekannt, daß  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der Substituenten das ylidische Bindungssystem stärken [24]. Es wurde der Einfluß der Substituenten (X, Y) H, Me<sub>3</sub>Si-, MeCl<sub>2</sub>Si-, Me<sub>3</sub>Sn-, Iod-, [CpTiCl<sub>2</sub>] und [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>] auf das Triphenyl-methylen-phosphoran-Grundgerüst Ph<sub>3</sub>P=CXY untersucht.



**Abb. 15.** Das Grundgerüst der untersuchten Phosphorylide.

Die erhaltenen Ergebnisse beruhen auf der Analyse der durch Röntgenbeugung erhaltenen Festkörperstrukturen der Verbindungen **1**, **5**, **10**, **15**, **18**, **19**, **20**, **27**, **89** und **91**. Die Struktur der Verbindung **89** wird im Teil B dieser Arbeit genauer vorgestellt und diskutiert.

Verbindung	X	Y
<b>1</b>	H	I
<b>5</b>	H	Me <sub>3</sub> Si
<b>10</b>	I	Me <sub>3</sub> Si
<b>15</b>	Me <sub>3</sub> Sn	Me <sub>3</sub> Sn
<b>18</b>	Me <sub>3</sub> Sn	[Re(N <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> ]
<b>19</b>	H	[Re(N <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> ]
<b>20</b>	I	[Re(N <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> ]
<b>27</b>	MeCl <sub>2</sub> Si	[Re(N <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> ]
<b>89</b>	CO-NH <sup>t</sup> Bu	[Re(N <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> ]
<b>91</b>	H	[CpTiCl <sub>2</sub> ]

### 7.1 Der Einfluß des Protons

Das Proton wirkt als  $\sigma$ -Donor. Das Proton geht bekanntermaßen keine  $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem Carbanion ein und durch die geringe Größe des Protons sind sterische Einflüsse vernachlässigbar.

### 7.2 Der Einfluß von Silyl-Substituenten

Die Untersuchungen ergaben, daß der Me<sub>3</sub>Si-Substituent an Phosphoryliden ein stärkerer  $\sigma$ -Donor als ein Proton ist und gleichzeitig durch negative Hyperkonjugation das



phosphoniumsubstituierte Carbanion stabilisiert. Diese Stabilisierung ist mit einer verminderten Nukleophilie des Phosphorylids verbunden, da Elektronendichte aus dem p-Orbital am Ylidkohlenstoffatom in  $\sigma^*$ -Orbitale der Si-CH<sub>3</sub>-Bindungen abgezogen wird.

Der MeCl<sub>2</sub>Si-Substituent besitzt ungefähr die gleiche  $\pi$ -Akzeptorstärke wie ein Amidsubstituent (-CO-NH<sup>t</sup>Bu). Die  $\sigma^*$ -Orbitale der Si-Cl-Bindungen sind energetisch tieferliegend als die der Si-CH<sub>3</sub>-Bindungen und werden daher für negativ-hyperkonjugative Wechselwirkungen mit dem phosphoniumstabilisierten Carbanion bevorzugt verwendet.

### 7.3 Der Einfluß von Stannyl-Substituenten

Der Me<sub>3</sub>Sn-Substituent wirkt durch den Elektronegativitätsunterschied des Zinns gegenüber Kohlenstoff als ein starker  $\sigma$ -Donor in der C<sub>Ylid</sub>-Sn-Bindung. Es sind nur sehr geringe  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Me<sub>3</sub>Sn-Substituenten und dem ylidischen Kohlenstoffatom feststellbar.

### 7.4 Der Einfluß des Iod-Substituenten

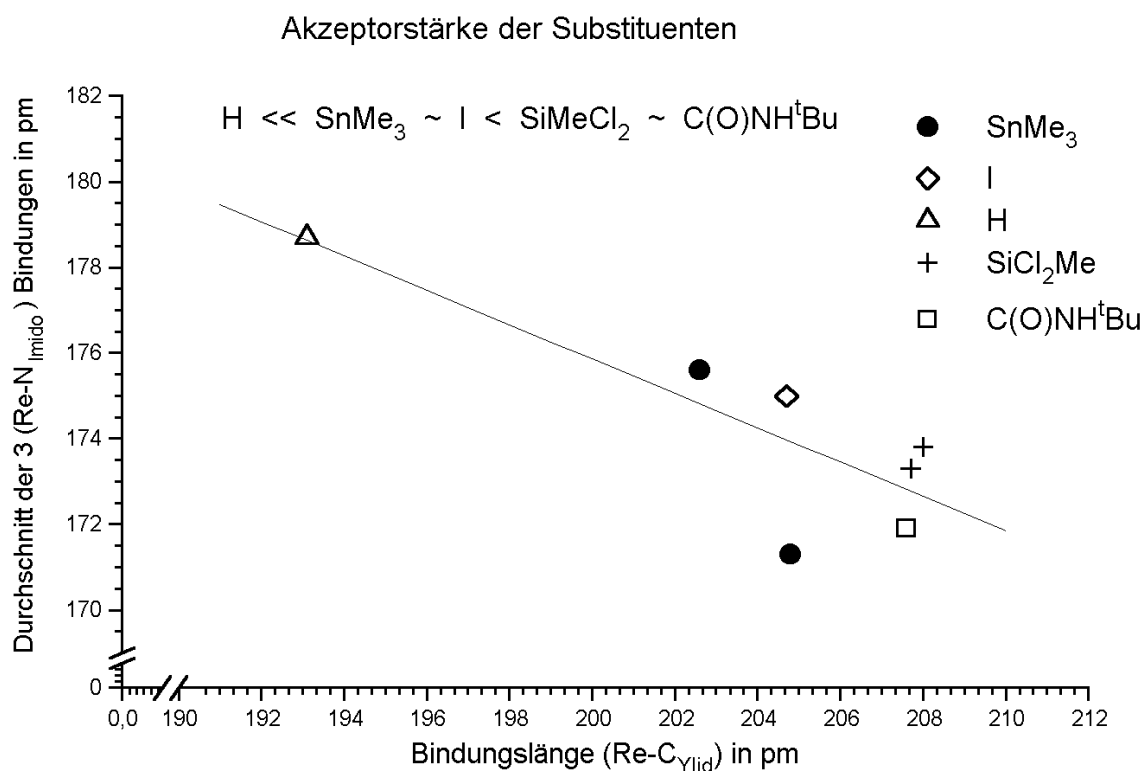
Das Phosphoniumsalz [Ph<sub>3</sub>P-CH<sub>2</sub>I]<sup>(+)</sup> I<sup>(-)</sup> wird durch Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> zu Ph<sub>3</sub>P=CHI deprotoniert. Durch den Basizitätsunterschied der Ylide Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> und Ph<sub>3</sub>P=CHI wird die stabilisierende Wirkung von Iodsubstituenten auf Carbanionen deutlich. Die MP2-Rechnungen ergaben eine fast ideal kovalente  $\sigma$ -Bindung zwischen dem ylidischen Kohlenstoffatom und dem Iod-Substituenten.

### 7.5 Der Einfluß des [CpTiCl<sub>2</sub>]-Komplexfragmentes

Das [CpTiCl<sub>2</sub>]-Komplexfragment erweist sich als starker  $\pi$ -Akzeptor-Substituent. Dies wird in der sehr kurzen C<sub>Ylid</sub>-Ti-Bindung (192.4 pm) deutlich. Als Reaktion auf die Anwesenheit des 2  $\pi$ -Elektronendonoriganden (-CH=PPh<sub>3</sub>) verlängern sich die Ti-Cl-Bindungen um 8-9 pm (von 222.4 pm in [CpTiCl<sub>3</sub>] auf 230-231 pm).

## 7.6 Der Einfluß des $[Re(N^tBu)_3]$ -Komplexfragmentes

Das  $[Re(N^tBu)_3]$ -Komplexfragment ist in der Lage, seine  $\pi$ -Akzeptorstärke dem jeweiligen vierten Substituenten X im Komplex  $[Re(N^tBu)_3]X$  durch die Flexibilität seiner drei  $Re=N_{Imido}$ -Bindungen anzupassen. Die Phosphorylidliganden konkurrieren mit den freien Elektronenpaaren der Imidoliganden um die Wechselwirkungen mit den freien d-Orbitalen des Metallzentrums. Das ermöglichte es, Aussagen über die  $\pi$ -Donorstärke verschieden substituierter Phosphorylide zu treffen. Die  $C_{Ylid}$ -Re- und die durchschnittlichen  $Re=N_{Imido}$ -Bindungslängen sind empfindliche Sonden für die  $\pi$ -Donorstärke der Ylidliganden. Das Verhältnis der  $C_{Ylid}$ -Re- zur durchschnittlichen  $Re=N_{Imido}$ -Bindungslänge läßt sich graphisch gut darstellen und verdeutlicht das  $\pi$ -Akzeptorvermögen der Substituenten R in Komplexen der Form  $[Re(N^tBu)_3\{C(R)=PPh_3\}]$ . Die Reihenfolge der Substituenten R im Bezug auf ihr  $\pi$ -Akzeptorvermögen lautet:



**Abb. 16.** Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen  $C_{Ylid}$ -Re- und  $Re=N_{Imido}$ -Bindungslänge. Daraus ergibt sich die relative  $\pi$ -Akzeptorstärke der Substituenten R. Für R =  $Me_3Sn$ - bzw.  $MeCl_2Si$  wurden jeweils zwei symmetrie-unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit gefunden.

---

## B Untersuchungen zur Reaktivität von metall- bzw. metalloid-substituierten Phosphoryliden

---

### *1 Untersuchungen zum Substituentenaustausch an silyl- und stannyl-substituierten Phosphoryliden*

#### *1.1 Einleitung*

Mit dem Begriff der Transmetallierung wird in der Literatur [124] der Metallaustausch an Carbanionen beschrieben. Es werden dabei verschiedene Kategorien der Transmetallierung unterschieden. Es gibt den reduktiven Metallaustausch (1), die Transmetallierung unter Verwendung von Metallhalogeniden (2) und die Transmetallierung von zwei metallorganischen Verbindungen (3) (Abb. 17).

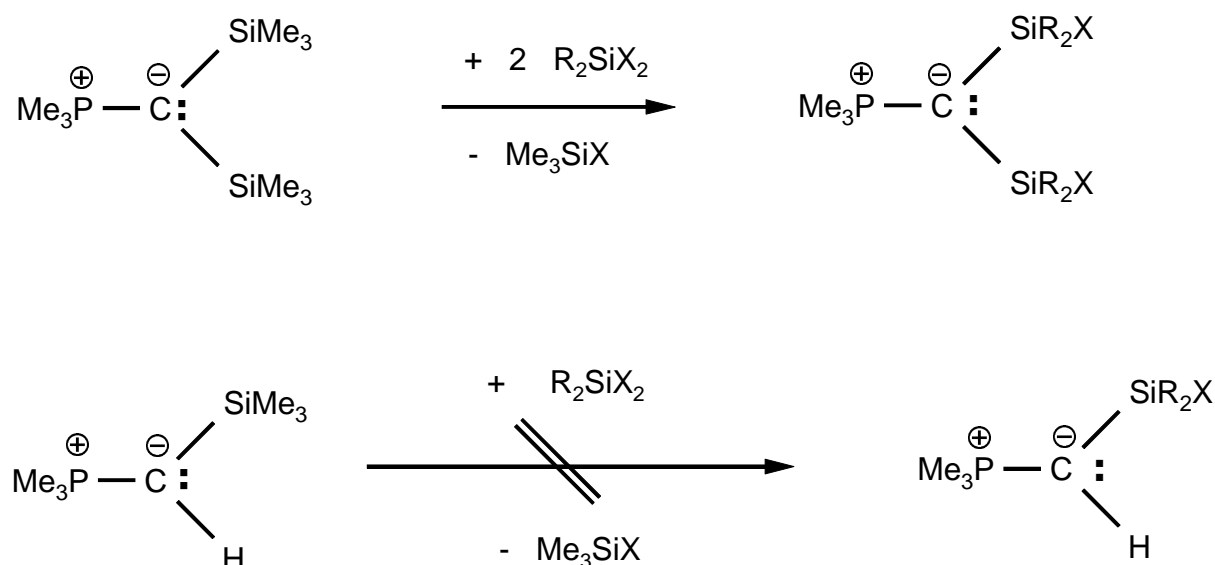


**Abb. 17.** Die verschiedenen Möglichkeiten des Metall-Metall-Austausches nach [124].

Die Triebkraft der Reaktionen besteht darin, daß entweder ein elektropositiveres Metall der elektrochemischen Reihe ein elektronegativeres Metall reduziert und ersetzt (1) oder, daß die exotherme Bildung von besonders stabilen Metallhalogeniden (z.B. LiCl) das Gleichgewicht der Transmetallierung beeinflusst (2).

Die Stabilität der beiden neugebildeten metallorganischen Verbindungen ist ebenfalls für die Lage des die Reaktion bestimmenden Gleichgewichts verantwortlich (3). Das wurde besonders bei Studien zum Verlauf des Lithium-Zinn-Austausches deutlich [125].

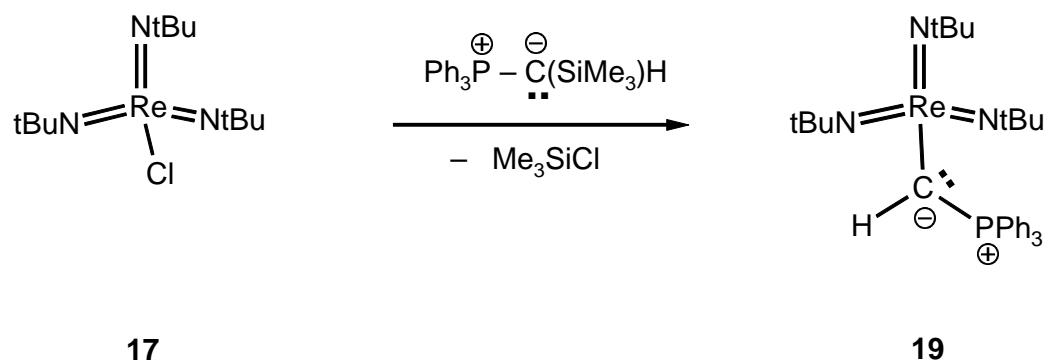
Die Ähnlichkeiten in der Chemie von metallsubstituierten Phosphoryliden und Metallorganyle zeigen sich auch im Austauschverhalten von Metall- bzw. Metalloidsubstituenten. *H. Schmidbaur* und *W. Malisch* zeigten schon Anfang der siebziger Jahre, daß ein Austausch von Trimethylsilylgruppen an Phosphoryliden durch unterschiedlich substituierte Dihalogensilane möglich ist (Schema 27). Die Substituenten R am Dihalogensilan sind fast beliebig variierbar [126, 127].



**Schema 27.** Beispiele für „Umsilylierungsreaktionen“ nach *H. Schmidbaur et al.* [126, 127]; mit nur einem Silyl-Substituenten am C<sub>Ylid</sub>-Atom treten Nebenreaktionen auf.

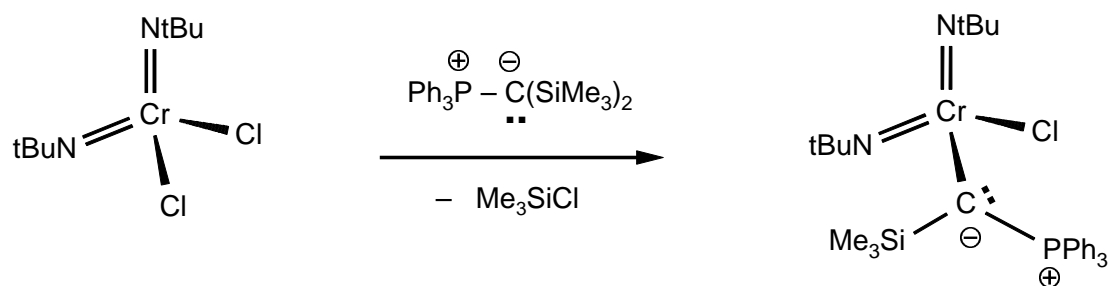
Dabei zeigte sich, daß die bissilylierten Trimethyl-methylen-phosphorane ideale Startsubstanzen für „Umsilylierungsreaktionen“ darstellten. Es erwies sich aber als unmöglich, monosilylierte Trimethyl-methylen-phosphorane gezielt zu transformieren, da die entstandenen Produkte unter Umylidierung mit den vorhandenen Halogensilanen weiter reagierten (Schema 27). Dabei ist zu beachten, daß die Basizität des monosilylierten  $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiR}_3)\text{H}$  höher ist als die des analogen  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ .

In unserer Arbeitsgruppe konnte *K. Weber* in seiner Dissertation zeigen, daß sich der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituent in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  durch verschiedene Imidometallfragmente ersetzen läßt (Schema 28/ Schema 29).



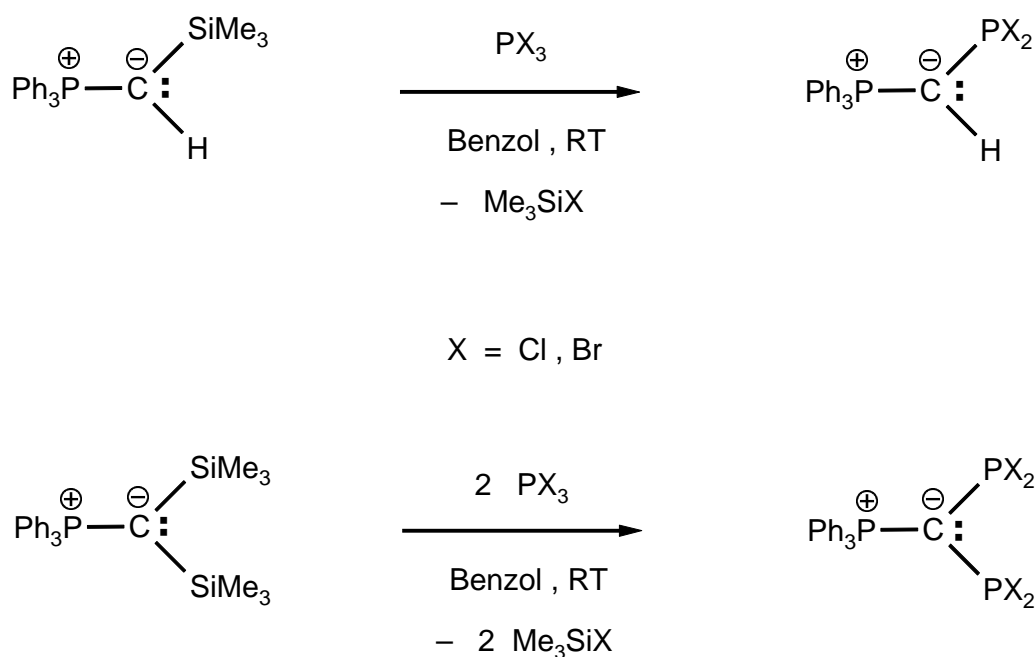
**Schema 28.** Transmetallierungsreaktionen eines silylierten Phosphorids mit einem  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]$ -Komplexfragment nach *K. Weber* [26].

Auf Grund der stabilisierenden Wirkung der Imidoliganden ist es sogar an Diimidochromkomplexen der formalen Elektronenkonfiguration  $d^0$  möglich, auf diesem Weg Metall-Kohlenstoff-Bindungen zu knüpfen (Schema 29).



**Schema 29**

Durch Arbeiten von *A. Schmidpeter et al.* ist bekannt, daß diese Substituentenaustauschreaktionen nicht auf Metallsäurechloride beschränkt sind (Schema 30) [38]. Auch Nichtmetall-Säurechloride reagieren unter Abspaltung von Chlorsilan.



**Schema 30.** Beispiele für den Austausch von Me<sub>3</sub>Si- gegen X<sub>2</sub>P-Substituenten [38].

Es zeigt sich, daß die  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften des neu eingeführten X<sub>2</sub>P-Substituenten für die Vollständigkeit der Substituentenaustauschreaktion entscheidend sind. Die Substituentenaustauschreaktionen verliefen fast immer quantitativ.

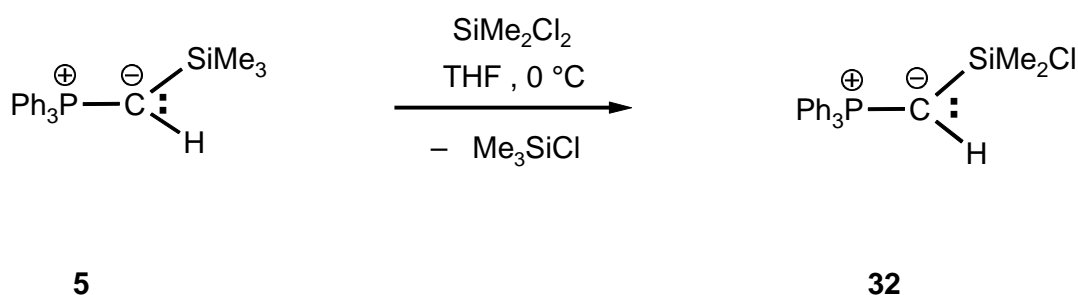
## 1.2 Diskussion der eigenen Ergebnisse

Die in Kapitel A untersuchten silyl- und stannylsubstituierten Phosphorylide sollten auf ihre Fähigkeit, unter Substituentenaustausch zu reagieren, getestet werden. Ein erfolgreicher Austausch zweier Substituenten führt zwingend zu der Schlußfolgerung, daß der neu eingeführte Substituent das phosphoniumstabilisierte Carbanion besser stabilisiert als der ausgetauschte Substituent. Eine Transmetallierung sollte also dann stattfinden, wenn die entstehenden Verbindungen thermodynamisch stabiler sind und ein geeigneter Reaktionsweg zur Verfügung steht. Der Begriff der Transmetallierung wird im folgenden auch für den Austausch von zwei Substituenten wie Me<sub>3</sub>Si- und Me<sub>2</sub>ClSi- oder Me<sub>3</sub>Sn- und Cl<sub>3</sub>Sn- verwendet, da die Eigenschaften des Metall- oder Metalloid-Substituenten erheblich von der Art der an ihn gebundenen Liganden oder funktionellen Gruppen abhängen.

### 1.2.1 Untersuchungen zum Austausch der Trimethylsilylgruppe an Phosphoryliden

Der theoretisch einfachste Fall, der von *H. Schmidbaur* als „Umsilylierung“ bezeichneten Reaktion, ist der Austausch einer  $\text{Me}_3\text{Si}$ - gegen eine  $\text{Me}_2\text{XSi}$ -Gruppe ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ). Seinen Ergebnissen an der Verbindung  $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  zufolge, ist es aber praktisch der schwierigste, da die entstandenen silylsubstituierten Trimethyl-methylen-phosphorane  $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{X})\text{H}$  unter Umylidierung mit weiterem Chlorsilan reagieren (Schema 27).

An den phenylsubstituierten Analoga  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  gelingt die einfache Substitution des  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten durch  $\text{Me}_2\text{ClSi}$ - jedoch bei  $0^\circ\text{C}$  und einer exakt stöchiometrischen Arbeitsweise in Tetrahydrofuran. Das farblose Produkt **32** ist in Ausbeuten zwischen 60%-70% erhältlich (Schema 31).

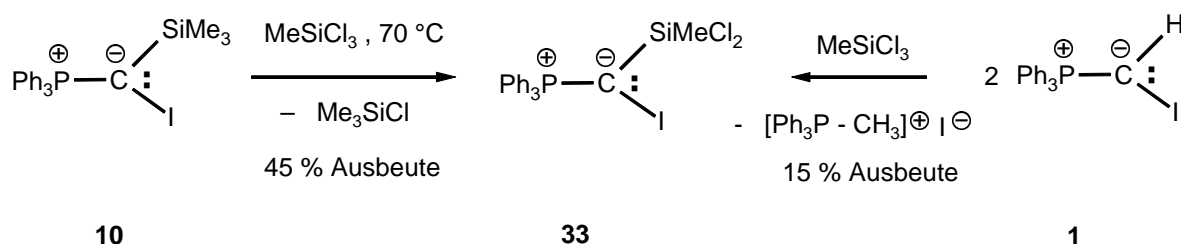


**Schema 31.** Darstellung von **32**.

An diesem Beispiel wird sehr gut die stärkere Basizität und Nukleophilie von Trimethyl-methylen-phosphoranen im Vergleich zu den phenylsubstituierten Analoga deutlich. Es findet im Anschluß an die Umsilylierung keine Umylidierung statt.

Aus den Ergebnissen von *H. Schmidbaur* ging eindeutig hervor, daß sich die Anwendungsbreite der Reaktion auf nahezu alle polyhalogenierten Silane erstreckt, wenn die einfachste Substitution mit  $\text{SiMe}_2\text{Cl}_2$  durchführbar ist. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit darauf verzichtet, nochmals die gesamte Anwendungsbreite dieser Reaktion aufzuzeigen. Analoge Verbindungen sollten ohne Probleme nach dem oben gezeigten Schema herstellbar sein. Mit zunehmender Lewis-Acidität der eingesetzten Silane können auch Silanüberschüsse toleriert werden, da die Tendenz zu Nebenreaktionen immer stärker abnimmt.

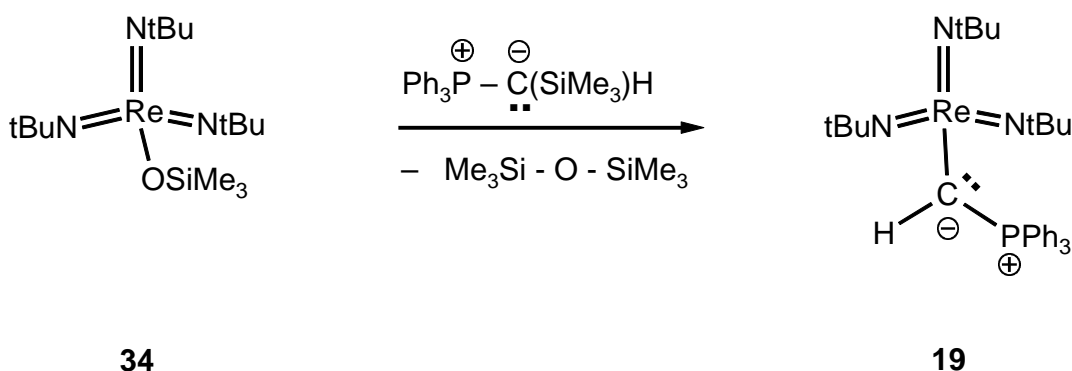
Die Substitution des  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten ist auch am Phosphorylid **10** möglich (Schema 32). Die Verbindung **33** ist in Ausbeuten von etwa 45% nach Umkristallisation isolierbar.



**Schema 32.** Darstellung von **33** aus **10** oder **1**.

Durch Umylidierung ist **33** ebenfalls aus  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  (**1**) und  $\text{MeSiCl}_3$  in unbefriedigender Ausbeute (15%) darstellbar.

Als Test für die Oxophilie des  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]$ -Fragmentes wurde Silylester **34** mit einem Äquivalent  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  zur Reaktion gebracht. Die Reaktion verläuft in Toluol bei  $100^\circ\text{C}$  unter Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3$  vollständig und selektiv (Schema 33). Wie durch den Verlauf der Transmetallierung deutlich wird, stabilisiert das Übergangsmetallfragment das Phosphorylid besser als ein  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituent.

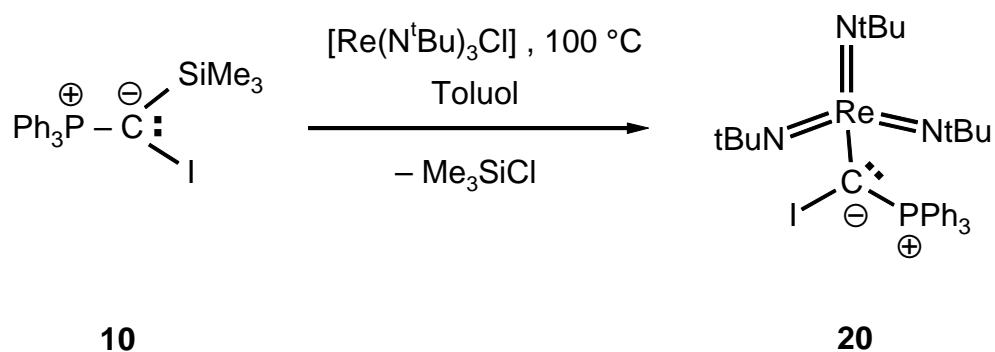


**Schema 33.** Darstellung von **19**.

Das Komplexfragment  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]$  bevorzugt scheinbar einen, gemäß dem HSAB-Konzept als „weich“ beschreibbaren, Kohlenstoffliganden gegenüber einem „harten“ Siloxy-Liganden. Die Oxophilie des Komplexfragments ist demnach im Vergleich zu  $\text{Me}_3\text{Si}$ - als gering einzuschätzen. Dieses Ergebnis wird bei der Untersuchung und Interpretation der Reaktivität von Verbindung **19** gegenüber Ketenen, Isocyanaten und  $\text{CS}_2$  in Kapitel 2.5 noch von entscheidender Bedeutung sein.

Es soll in diesem Zusammenhang zur Vollständigkeit noch einmal die Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  mit  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{Cl}]$  erwähnt werden (Schema 34).

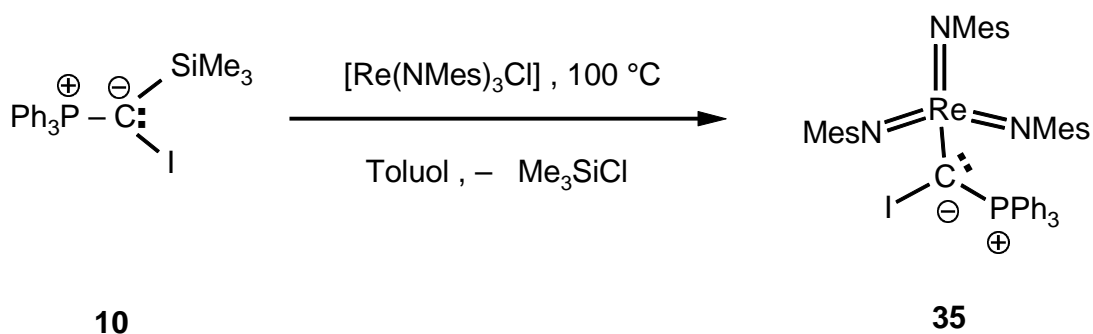




**Schema 34.** Darstellung von **20**.

In Kapitel A wurde diese Reaktion bereits ausführlich beschrieben und die Struktur des Reaktionsproduktes diskutiert. Die Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  findet bei Temperaturen zwischen  $90^{\circ}\text{C}$  und  $100^{\circ}\text{C}$  statt.

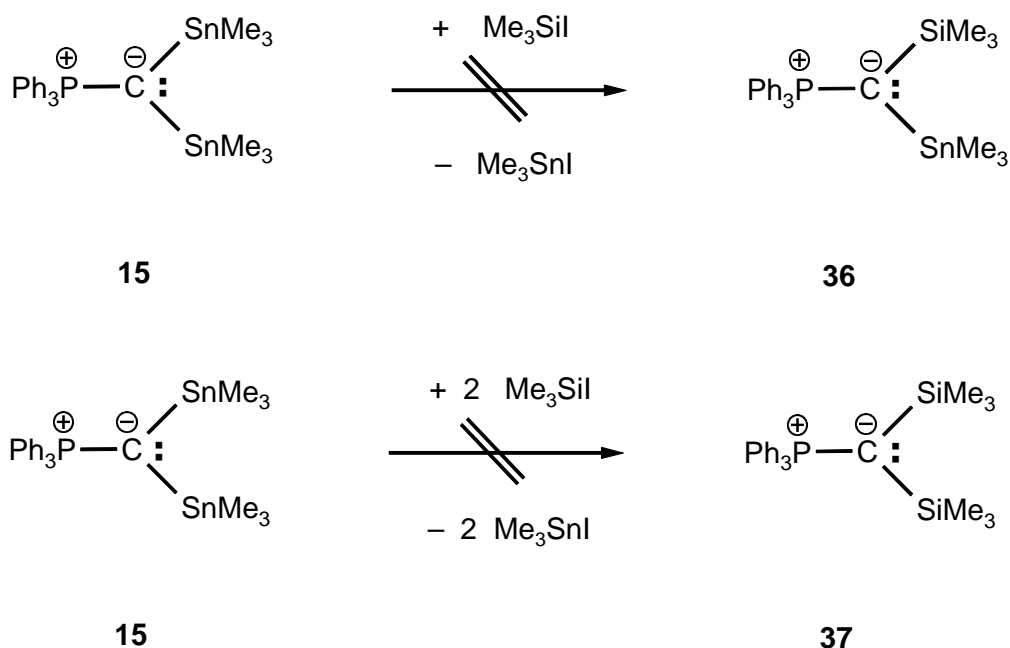
Die Umsetzung von  $[\text{Re}(\text{NMes})_3\text{Cl}]$  mit dem Ylid **10** führt zu dem analogen Komplex **35** (Schema 35).



**Schema 35.** Darstellung von **35**.

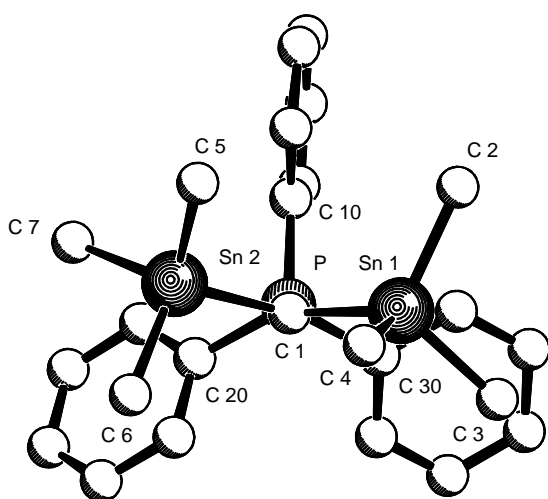
### 1.2.2 Untersuchungen zum Austausch von Stannyl-Substituenten an Phosphoryliden

Im Kapitel A dieser Arbeit wurde gezeigt, daß Silylsubstituenten Phosphorylide sehr gut stabilisieren können. Es zeigte sich auch, daß ein  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Substituent nur geringe Wechselwirkungen mit dem phosphoniumstabilisierten Carbanion eingeht. Daher wurde versucht, gemäß dem Konzept der Transmetallierung unter Abspaltung von Metallhalogeniden, eine Ummetallierung von Zinn auf Silizium zu erreichen. Alle durchgeführten Versuche mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  wie  $\text{Me}_3\text{SiI}$  schlugen dabei fehl.



**Schema 36.** Vergebliche Versuche zum  $\text{Me}_3\text{Sn-} / \text{Me}_3\text{Si-}$ Austausch.

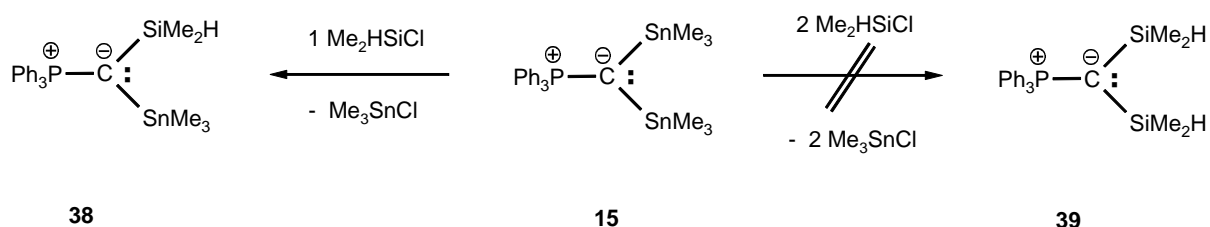
Da das Trimethylsilyliodid ein sehr starkes Elektrophil darstellt, muß davon ausgegangen werden, daß aus sterischen Gründen kein Angriff auf das nukleophile, ylidische Carbanion



möglich ist, da sonst zumindest eine Phosphoniumsalzbildung stattgefunden hätte. Das Problem besteht, wie sich auch aus der in dieser Arbeit bestimmten Molekülstruktur von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  ableiten läßt, aus der sterischen Abschirmung des reaktiven Zentrums durch die beiden  $\text{Me}_3\text{Sn-}$ Substituenten.

Um dies zu beweisen, wurde  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  mit einem bzw. zwei

Äquivalenten des im Vergleich zu  $\text{Me}_3\text{SiI}$  sterisch weniger anspruchsvollen Silans  $\text{Me}_2\text{HSiCl}$  zur Reaktion gebracht (Schema 37).



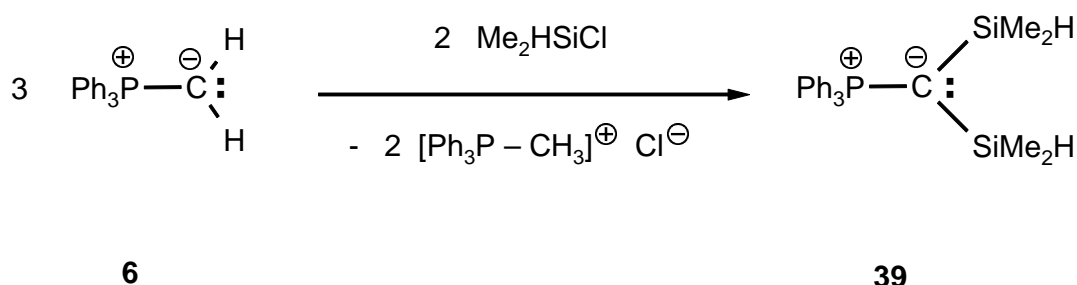
**Schema 37.** Es gelingt nur der Austausch eines  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Substituenten an **15**.

Durch die Zugabe der entsprechenden Menge an Dimethylchlorsilan gelingt schon bei Raumtemperatur der Austausch eines der beiden  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Substituenten gegen die  $\text{Me}_2\text{HSi}$ -Gruppe. Ein doppelter Austausch der  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Substituenten von **15** zu **39** findet nicht statt (Schema 37).

Der Umsatz der Reaktion von **15** zu **38** ist NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge quantitativ. Die Verbindung **38** ist nach Umfällung, bzw. Kristallisation bei  $-30^\circ\text{C}$  in Ausbeuten von 60-75% isolierbar. Die Verbindung **38** ist die erste Verbindung, bei der keine Polyhalogenverbindung für einen Substituentenaustausch an Phosphoryliden verwendet wurde sondern ein Monohalogensilan. Der Austausch wird durch die stärkere Stabilisierung des Phosphorylids durch den  $\text{Me}_2\text{HSi}$ - im Vergleich zum  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Substituenten möglich.

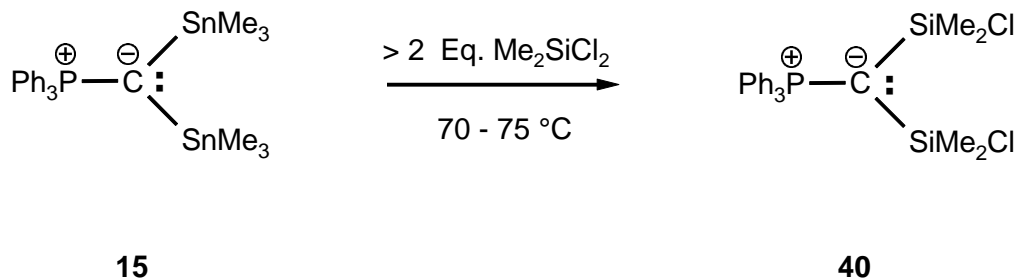
Vermutlich sind sterische Gründe für das Ausbleiben der zweiten Additions-/Substitutionsreaktion von  $\text{Me}_2\text{HSiCl}$  an  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{H})$  ausschlaggebend. Durch den niedrigen Siedepunkt von Dimethylchlorsilan ( $35^\circ\text{C}$ ) ist es nicht möglich, den Angriff des Halogensilans auf das Ylid thermisch zu forcieren.

Um die generelle Zugänglichkeit von Verbindung **39** nachzuweisen, wurde diese durch Umylidierung aus zwei Äquivalenten  $\text{Me}_2\text{HSiCl}$  und drei Äquivalenten  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  hergestellt (Schema 38).



**Schema 38.** Darstellung von **39**.

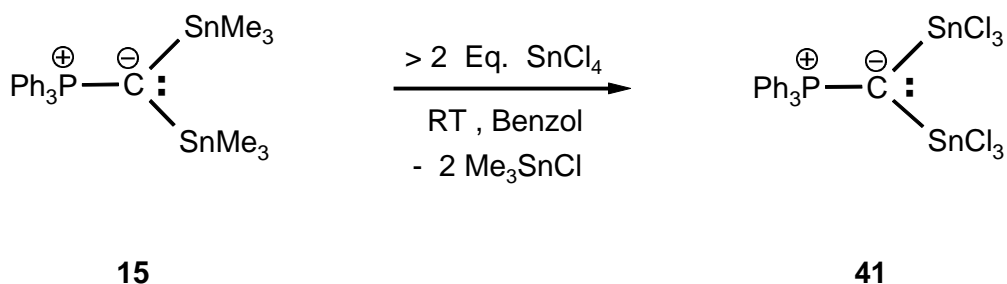
Die Reaktionstemperatur spielt neben der Stärke der Lewis-Säure des eingesetzten Silans ebenfalls eine wichtige Rolle. Das zeigt sich bei der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  mit einem Überschuß  $\text{SiMe}_2\text{Cl}_2$ . Es gelingt, beide  $\text{Me}_3\text{Sn}$ - durch  $\text{Me}_2\text{ClSi}$ -Substituenten zu ersetzen (Schema 39).



**Schema 39.** Die doppelte Transmetallierung an **15** gelingt mit einem Überschuß an  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ .

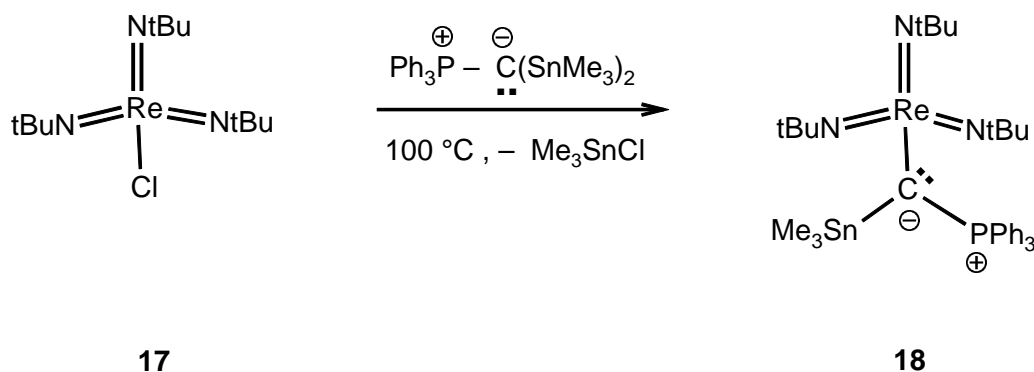
Die Umsetzung gelingt allerdings nur, wenn das Phosphorylid in siedendem Dimethyldichlorsilan für mindestens 12 Stunden zur Reaktion gebracht wird. Das zeigt den gemeinsamen Einfluß von sterischem Anspruch und Lewis-Acidität auf den Ablauf der Transmetallierung an Phosphoryliden. Der Begriff „Lewis-Acidität“ steht in diesem Fall auch stellvertretend für die Fähigkeit von Silylsubstituenten mit dem phosphoniumstabilisierten Carbanion durch negative Hyperkonjugation in Wechselwirkung zu treten.

Der relative Unterschied der Lewis-Acidität spielt ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Transmetallierung, wie sich auch bei der Synthese von Verbindung **41** zeigt. Diese Verbindung ist aus  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  durch Zugabe von  $\text{SnCl}_4$  zu einer Lösung von **15** in Benzol bei Raumtemperatur nahezu quantitativ zugänglich (Schema 40).



**Schema 40.** Darstellung von **41**.

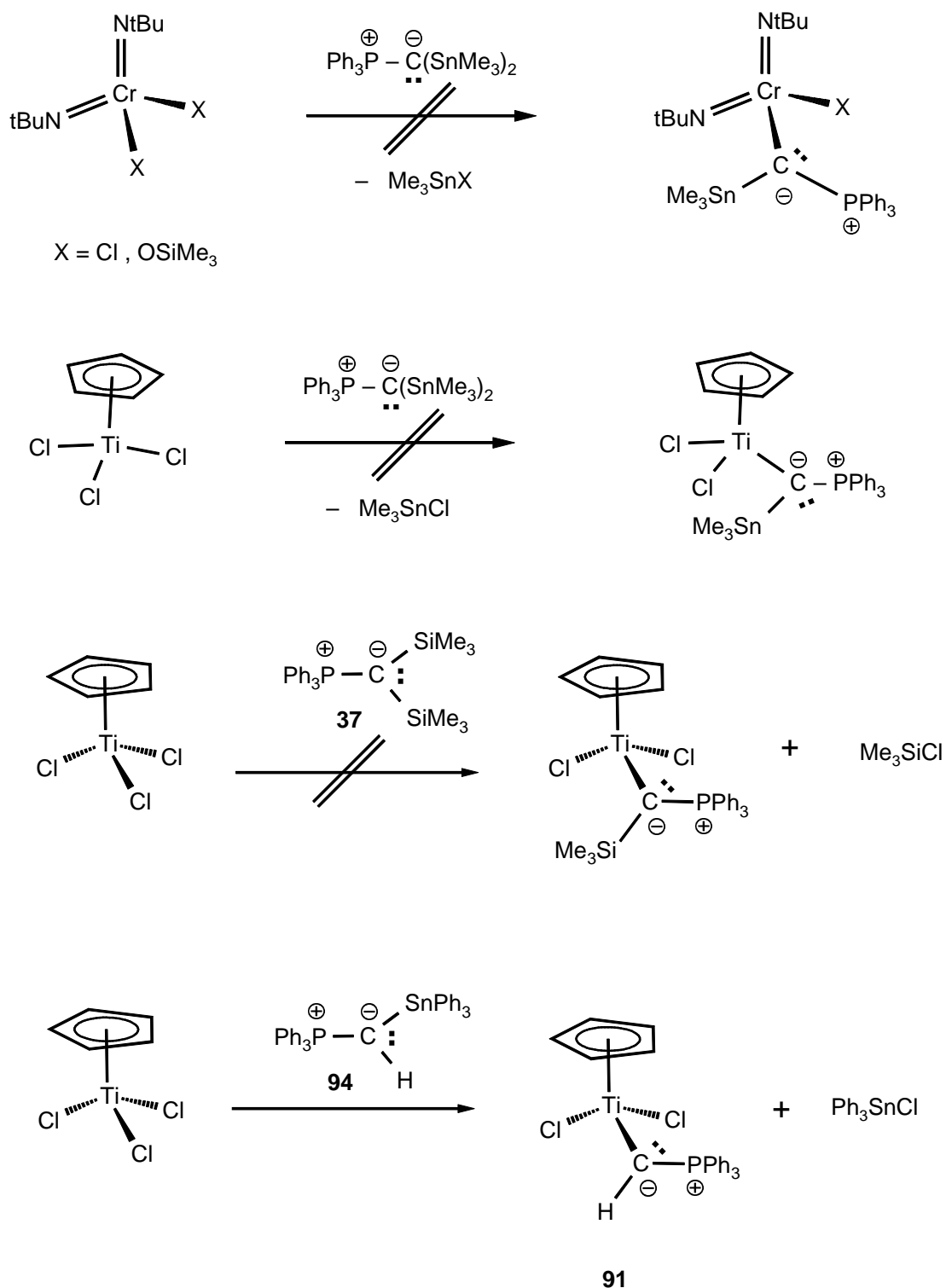
Neben der Transmetallierung auf Silizium gelingt ebenfalls, wie schon in Kapitel A geschildert und durch eine Kristallstruktur gezeigt, der Austausch eines  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Substituenten gegen das Komplexfragment  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]$  (Schema 41).



**Schema 41.** Darstellung von **18**.

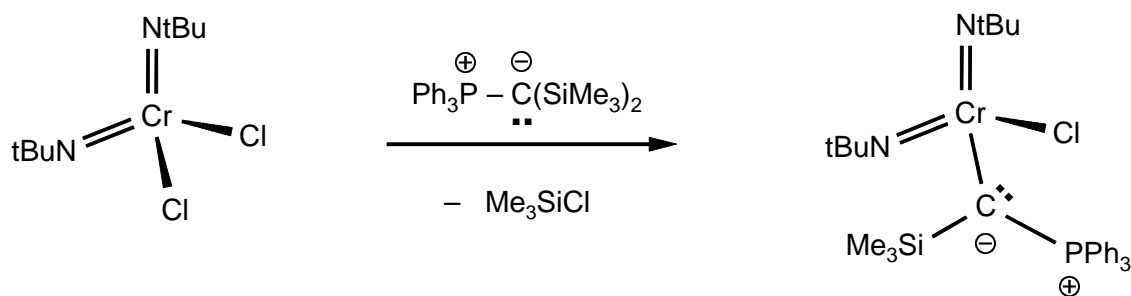
Die Versuche einen oder beide  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Substituenten von **15** gegen ein Titan- oder Diimidochrom-Komplexfragment auszutauschen, scheiterten (Schema 42). Dies ist wahrscheinlich gleichermaßen auf die Oxidationskraft der verwendeten Übergangsmetallkomplexe wie auf die Abschirmung des ylidischen Kohlenstoffatoms durch die beiden voluminösen  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Substituenten zurückzuführen.

Verbindung **37** reagiert mit  $[\text{CpTiCl}_3]$  ebenfalls nicht unter Transmetallierung. Dafür gelingt die Transmetallierung von Zinn auf Titan mit **94** (Schema 42). Das monostannylierte Phosphorylid **94** ist durch Umylidierung aus  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  und  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  zugänglich und ist das erste monostannylierte Ylid in der Reihe der  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{R})\text{R}'$  Phosphorylide. Der erfolgreiche Verlauf der Reaktion mit  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnPh}_3)\text{H}$  weist ebenfalls auf die starke Bedeutung des sterischen Anspruchs der Substituenten am ylidischen Kohlenstoffatom für den Ablauf von Transmetallierungsreaktionen hin. Zwei  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Substituenten schirmen das nukleophile Reaktionszentrum fast vollständig ab, während der  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Substituent im Vergleich dazu noch genügend Raum für eine Koordination des nukleophilen ylidischen Kohlenstoffatoms an das Metallzentrum läßt.



**Schema 42**

Mit dem bissilylsubstituierten Phosphorylid  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**37**) konnte *K. Weber* in seiner Dissertation eine Cr-C-Bindung am Komplex  $[\text{Cr}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$  knüpfen. Dadurch wurde bewiesen, daß das  $[\text{Cr}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}]$ -Komplexfragment Phosphorylide effektiver stabilisiert als ein  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituent (Schema 43).



**Schema 43**

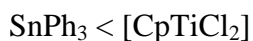
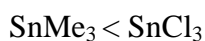
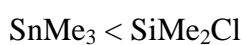
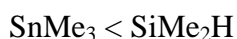
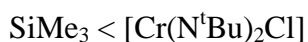
### ***1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zum Transmetallierungsverhalten von silyl- und stannylsubstituierten Phosphoryliden***

Es wurde das Transmetallierungsverhalten von silyl- und stannylsubstituierten Phosphoryliden untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß neben der relativen Lewis-Säurestärke auch sterische Faktoren für den erfolgreichen Austausch von Substituenten an Phosphoryliden der Form  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CXY}$  (X, Y = Metall- oder Metalloid-Substituent) eine Rolle spielen.

Im Vergleich zu den von *H. Schmidbaur* und *W. Malisch* untersuchten Trimethyl-methylenphosphoranen gelingt an Triphenyl-methylen-phosphoranen der selektive Austausch eines  $\text{Me}_3\text{Si}$ - gegen einen  $\text{Me}_2\text{ClSi}$ -Substituenten. Dies ist auf die im Vergleich zu Phosphoryliden der Form  $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiR}_2\text{X})\text{H}$  geringere Basizität und Nukleophilie des gebildeten  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{H}$  (**38**) zurückzuführen, die eine Weiterreaktion unter Umylidierung verhindern.

Die Untersuchungen zum Transmetallierungsverhalten wurden erfolgreich auf trimethylstannyl-substituierte Phosphorylide ausgeweitet. Dabei gelang es erstmals, ein Monochlorsilan für eine Transmetallierungsreaktion an Phosphoryliden zu verwenden. Der Austausch eines  $\text{Me}_3\text{Sn}$ - gegen einen  $\text{Me}_2\text{HSi}$ -Substituenten gelingt am  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  quantitativ.

Durch die beschriebenen Austauschreaktionen konnten folgende Vergleiche für verschiedene Substituenten hinsichtlich ihrer stabilisierenden Eigenschaften gegenüber Phosphoryliden erstellt werden.



Der Austausch der Substituenten korrespondiert mit ihrer Fähigkeit das phosphonium-stabilisierte Carbanion in Phosphoryliden im Vergleich zum ausgetauschten Substituenten besser zu stabilisieren. Durch sterische Wechselwirkungen können die entsprechenden Austauschreaktionen verhindert werden.

Es wurde eine, im Vergleich zu aufwendigen Rechenverfahren oder Kristallstrukturanalysen, schnelle synthetische Methode wiederentdeckt bzw. weiterentwickelt, um verschiedene Substituenten qualitativ hinsichtlich ihrer stabilisierenden Wirkung auf Phosphorylide miteinander vergleichen zu können.





---

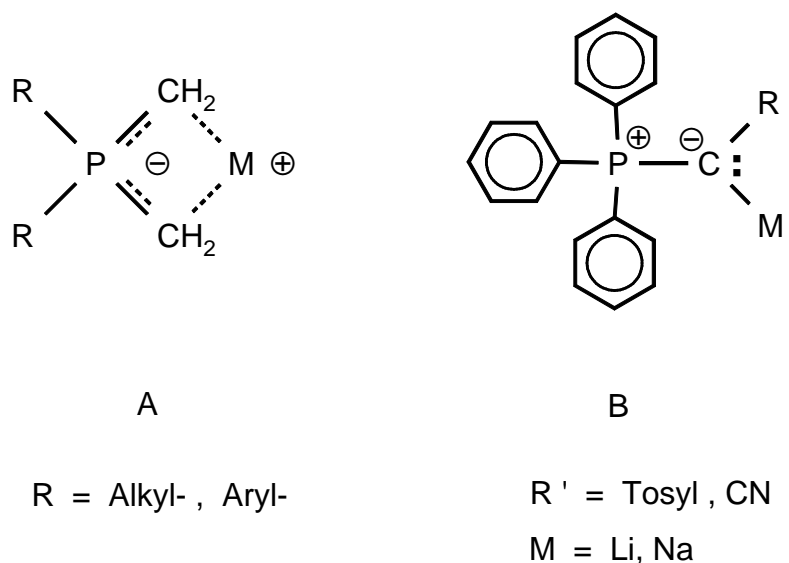
## 2 Die Reaktivität von bismetallierten Triphenyl-methylen-phosphoranen gegenüber Aldehyden

---

### 2.1 Einleitung

Phosphorylide die mit einem Alkalimetall am ylidischen Kohlenstoffatom substituiert sind, werden in der Literatur als „hyperactive phosphorus ylides“ bezeichnet [34, 128].

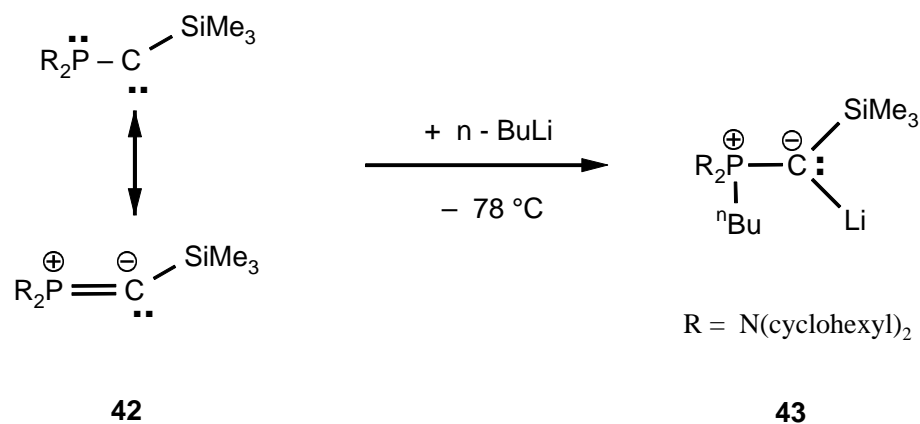
Es werden zwei Klassen von alkalimetallierten Phosphoryliden unterschieden. Die erste Klasse sind die durch *H. J. Cristau* bekannt gewordenen Alkalimetall-Phosphonium-Diylide (A) (Abb. 18). Diese können durch Deprotonierung der entsprechenden Dialkyl- oder Diaryl-methyl-methylen-phosphorane erhalten werden [129, 130].



**Abb. 18.** Leitstrukturen metallierter Phosphorylide.

Die zweite Klasse der bisher bekannten Alkalimetall-substituierten Phosphorylide basiert auf dem Triphenyl-methylen-phosphoran-Grundgerüst (B) (Abb. 18), das durch geeignete Basen in  $\alpha$ -Stellung metalliert werden kann. Bis vor kurzem waren nur solche  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CR}'\text{M}$  bekannt, die stark elektronenziehende Substituenten  $\text{R}'$  wie Tosyl- oder Cyanogruppen am ylidischen Kohlenstoffatom besaßen ([131, 132, 133]).

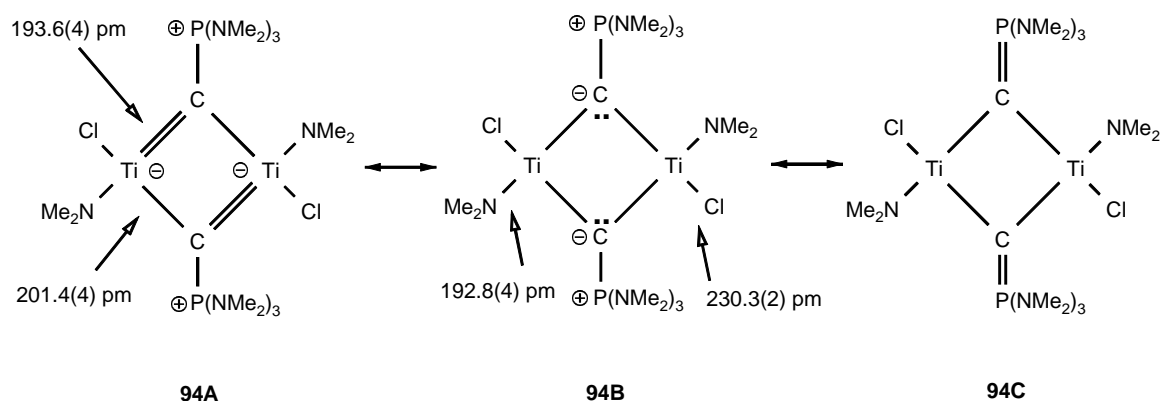
Kürzlich wurde von *G. Bertrand et al.* die Synthese des silylsubstituierten, lithiierten Phosphorylids **43** vorgestellt (Schema 44) [134]. Das entstandene  $\alpha$ -metallierte Phosphorylid wurde als *Phosphonium-Ylidiid* klassifiziert, um dem dicarbanionischen Charakter des Moleküls gerecht zu werden. Durch die Abfang- bzw. Folgereaktionen von **43** mit Methyljodid, Protonen ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  konnte kein Hinweis auf eine Reaktivitätserhöhung gewonnen werden, der den Begriff „hyperactive ylides“ für die Substanzklasse  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{M}')\text{Li}$  rechtfertigt [134].



**Schema 44.** 1,2-Addition von n-BuLi an das Phosphanyl-Carben **42** unter Bildung von **43**.

Das lithiierte Phosphorylid **43** ist durch eine 1,2-Addition von n-Butyllithium an das silylierte Phosphanyl-Carben **42** in einer einstufigen Reaktion zugänglich. Die thermische Stabilität dieses Moleküls erlaubt es sogar, eine Pentanlösung der Verbindung **43** bis auf Raumtemperatur zu erwärmen, ohne dass eine Zersetzung beobachtet wird. Es gelang, eine Kristallstrukturanalyse von **43** zu erhalten und erwartungsgemäß sind die  $\text{C}_{\text{Ylid}}-\text{P}$ - (163.6(11) pm) und die  $\text{C}_{\text{Ylid}}-\text{Si}$ -Bindung (177.5(10) pm) durch die verstärkten  $\pi$ -Wechselwirkungen der Heteroatome P und Si mit dem ylidischen Kohlenstoffatom verkürzt (vgl. die Voraussagen von *Bestmann* und *Schleyer* über den Einfluß von starken  $\sigma$ -Donoren (z.B. auch Li) auf das ylidische Bindungsgerüst [24]).

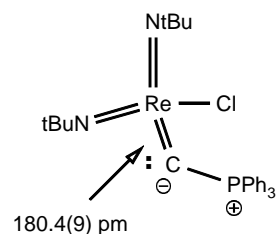
Bisher ist es noch nicht gelungen, zwei identische Metalle der 1. oder 2. Haupt- bzw. Nebengruppe an ein  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom zu binden. Jedoch gibt es Verbindungen der frühen Übergangsmetalle in denen der Ylidligand am  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom mit 2 Metallzentren substituiert ist (Abb. 19). Dabei ist zu beachten, daß die Verbindung **94** vom allgemeinen Typ „ $\text{R}_3\text{P}=\text{C}=\text{TiX}_2$ “ mit verbrückenden Ylidliganden drei interessante Mesomeriestrukturen besitzt [103].



**Abb. 19**

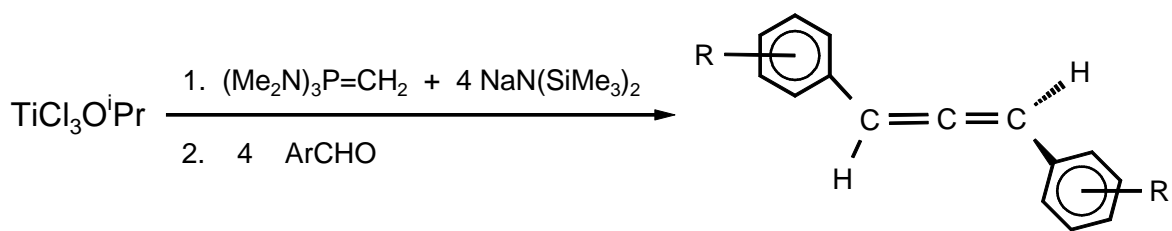
Die mesomere Struktur A weist dabei eine Metall-Kohlenstoff-Doppelbindungsfunktionalität auf, wie sie in unserer Arbeitsgruppe von *K. Weber* bereits in Verbindung **95** realisiert und strukturell charakterisiert werden konnte.

Verbindungen mit Ti=C-Doppelbindungen reagieren oxophil mit Carbonylverbindungen unter Ausbildung von Olefinen. Entsprechende Olefinierungsreagenzien sind unter den Namen Tebbe's Reagenz ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlMe}_3$  [135, 136]) und Petasis-Reagenz ( $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$  [137, 138]) etabliert [139].



**95**

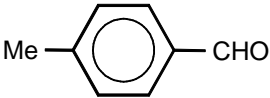
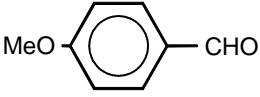

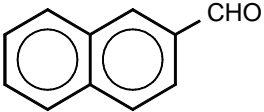
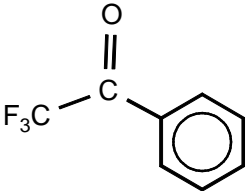
*M. G. Finn et al.* konnten zeigen, daß Verbindungen des Typs „ $\text{R}_3\text{P}=\text{C}=\text{TiXY}$ “ mit Carbonylverbindungen unter C-C-Bindungsknüpfung in einer „one pot reaction“ zu Allenen reagieren (Schema 45). Dabei verhält sich das Ylid-Reagenz wie ein  $\text{C}^{4+}$ -Synthon. Das Reagenz weist zwei oxophile Reaktionszentren im Molekül auf, verknüpft zwei Carbonylverbindungen und bildet dabei  $[\text{TiXYO}]_x$  und  $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$  [103, 104].



**Schema 45.** „One pot“-Synthese von symmetrischen 1,3-Allenen nach *Finn et al.* [103, 104].

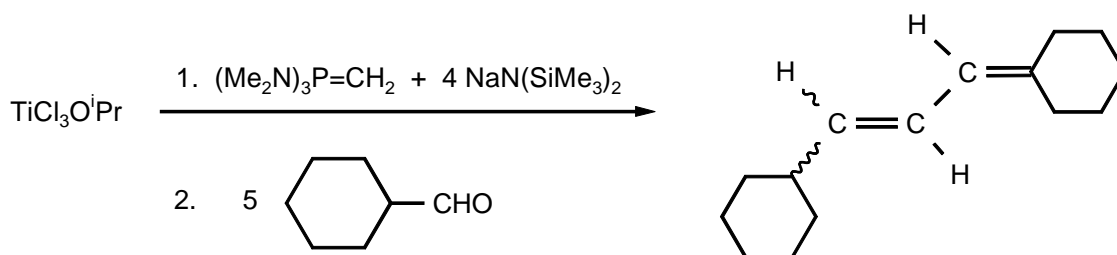
Durch diese Synthesesequenz gelang es, aromatische Aldehyde und nicht-enolisierbare Ketone zu Allenen umzusetzen. Eine Auswahl der verwendeten Carbonylverbindungen mit den entsprechenden Ausbeuten an Allen ist in Tabelle 16 zusammengestellt [104].

Benzaldehyde die Substituenten mit –I und –M Effekten besitzen können auf Grund von Nebenreaktionen mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  nicht verwendet werden.

Aldehyd	Ausbeute an Allen
	56 %
	52 %
	32 %
	40 %
	14 %

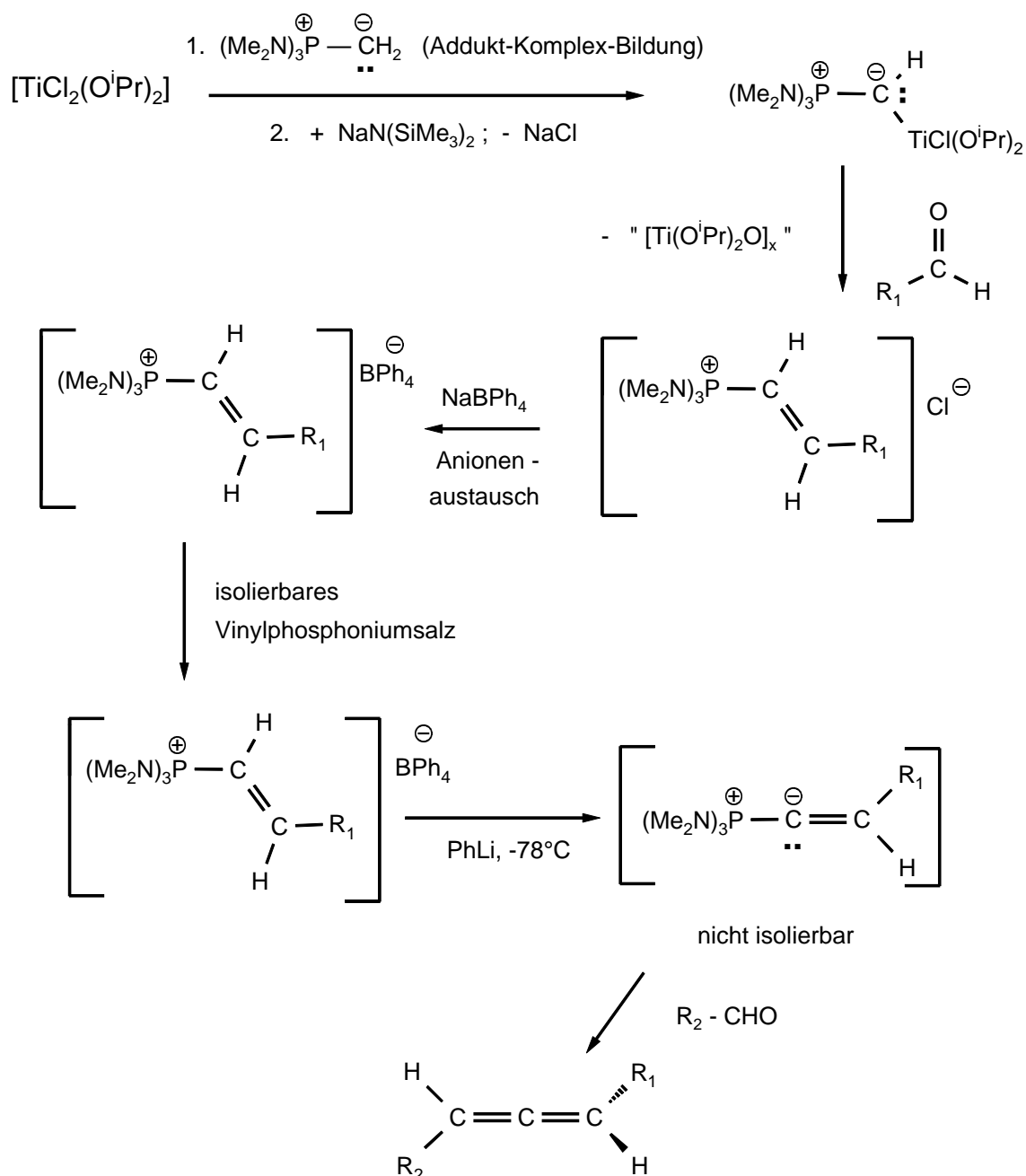
**Tabelle 16.** Beispiele für Carbonylverbindungen, die in der „one pot“-Allensynthese von *Finn* erfolgreich umgesetzt wurden.

Enolisierbare Ketone und Aldehyde, wie z. B. Cyclohexyl-Aldehyd ergeben 1,3-Diene (Schema 46).



**Schema 46.** Bildung von 1,3-Dienen mit enolisierbaren Aldehyden [104].

Die Gruppe um *M. G. Finn* entwickelte eine weitere allgemeine Allensynthese, die von ihnen als „Vinylphosphonium-Salz“-Route bezeichnet wird. Im ersten Schritt dieser zweistufigen Synthese finden ebenfalls titansubstituierte Phosphorylide Verwendung [140].



**Schema 47.** Die „Two step“ bzw. Vinylphosphonium-Route von *Finn et al.* zur Darstellung 1,3-disubstituierter Allene mit  $\text{R}_1$  ungleich  $\text{R}_2$  [140].

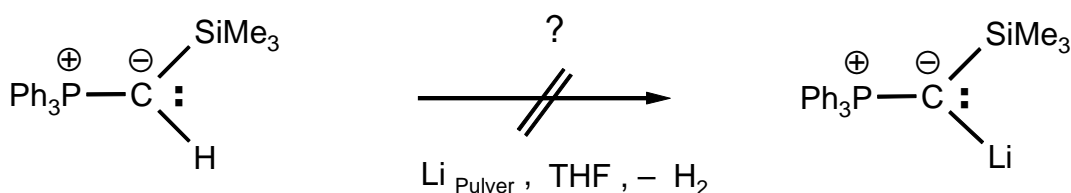
Dabei wird im Vergleich zur „one pot“ Synthese durch die Variation des verwendeten Titan-komplexes ( $[\text{TiCl}_2(\text{O}^i\text{Pr})_2]$  statt  $[\text{TiCl}_3(\text{O}^i\text{Pr})]$ ) und die Verringerung der zugegebenen Menge an Base (1 Äquivalent statt 4 Äquivalenten  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ) die Bildung von Vinylphosphoniumsalzen in Ausbeuten zwischen 40-70 % möglich. Das jeweils entstandene Phosphoniumsalz kann zu einem Vinylidenphosphoran deprotoniert werden und anschließend mit einer zweiten Carbonylverbindung reagieren (Schema 47). Es werden dabei Allene

gebildet, jedoch sind nach dieser „two step“ Methode [140], im Gegensatz zur „one pot reaction“ [104] mit  $[\text{TiCl}_3\text{O}^i\text{Pr}]$ , auch unsymmetrische Allene mit  $\text{R}_1$  ungleich  $\text{R}_2$  zugänglich. Zudem können die Carbonylkomponenten aus einem enolisierbaren Substrat bestehen (z.B. Cyclohexyl-Aldehyd oder Cyclopropyl-Aldehyd), da kein Überschuß an Base verwendet wird [140]. Diese „two step“ Synthese von Allenen verläuft unter Gesamtausbeuten von 15-70%. Die erzielten Ausbeuten sind stark von der Natur der verwendeten Carbonylverbindungen abhängig.

Da das Synthesepotential der Verbindungsklasse der doppelt metallierten Phosphorylide  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{M})\text{M}'$  für C-C-Knüpfungsreaktionen von großem Interesse ist, sollte versucht werden, einfachere Zugangswege zu Verbindungen des Typs  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{M})\text{M}'$  zu finden. Die Reaktivität dieser Verbindungen gegenüber Aldehyden und Ketonen sollte Aufschluß über deren Verwendbarkeit für Allensynthesen geben. Das spezielle Augenmerk sollte dabei auf der Verbindung  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  liegen, von der eine Verknüpfung der Charakteristiken von Peterson- und Wittig-Reaktion erwartet wurden.

### *Diskussion der Ergebnisse*

Als einfachster Zugang zu  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  erschien eine Umsetzung des silylierten Phosphorylids **5** mit Lithium. Das Ziel war eine Lithiierung der vermuteten C-H-Säure  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  unter Wasserstoffabspaltung (Schema 48).

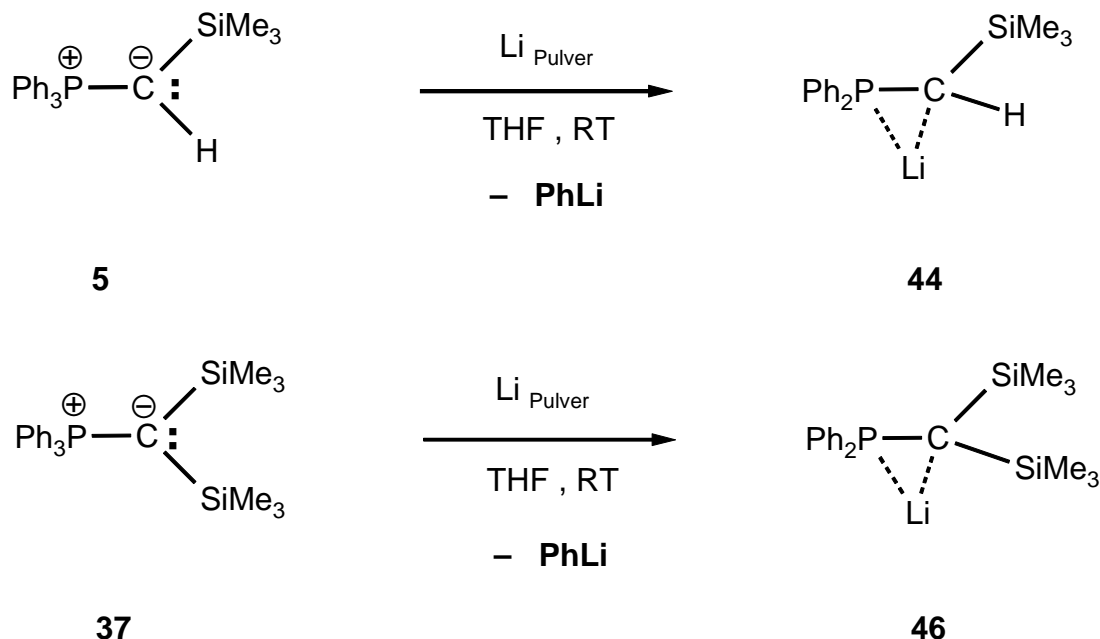


**Schema 48.** Angestrebte Lithiierung von Phosphoryliden durch Verwendung von Lithiumpulver.

In einem Übersichtsartikel hat *M. Yus* die Reaktionen verschiedener silylsubstituierter C-H-Säuren mit Lithium zusammengefaßt [141].

Es ließ sich jedoch nur eine Reduktion des fünfwertigen Phosphors feststellen. Unter Abspaltung von Phenyllithium wurden aus mono- wie auch aus bissilylierten Phosphoryliden

fast quantitativ die entsprechenden silylierten Phosphoniomethanide **44** und **46** erhalten (Schema 49).



**Schema 49.** Darstellung von **44** und **46** durch Reduktion mit Lithium.

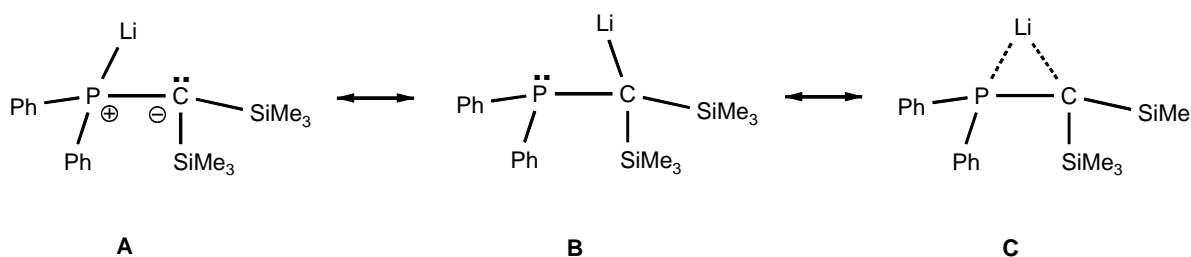
Die Reaktionen in Schema 49 zeigen deutlich, daß das LUMO in Phosphoryliden an der Phosphoniumgruppe lokalisiert ist und es dem antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital einer P-C<sub>Ph</sub>-Bindung entspricht. Die Elektronen aus dem Lithium werden in diese Orbitale übertragen und pro Molekül Phosphorylid reduktiv ein Äquivalent PhLi abgespalten. Das entstandene PhLi zersetzt sich in THF unter Etherspaltung. Die Phosphoniomethanide **44** und **46** sind in THF für mehrere Wochen stabil und wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Die charakteristischen Signale für die Konstitutionszuordnung bestehen für **44** in einem Kohlenstoffatom ( $\delta = 7.4$  ppm;  $^1J(\text{CP}) = 41.3$  Hz), das im Gated-Decoupled-Spektrum ein charakteristisches Dublett mit der Kopplungskonstante  $^1J(\text{CH}) = 115.4$  Hz aufweist. Die Verschiebung von **44** im  $^{31}\text{P}$ -NMR beträgt  $-2.2$  ppm gegenüber H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externen Standard. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Resonanz befindet sich bei  $-7.8$  ppm ( $^2J(\text{SiP}) = 39.1$  Hz) und weist durch die Hochfeldverschiebung auf das Vorliegen eines Anions in  $\alpha$ -Stellung zur Silyl-Gruppe hin. Die  $^7\text{Li}$ -NMR-Resonanz befindet sich bei  $1.52$  ppm und weist damit auf ein überwiegend kovalent gebundenes Li-Teilchen hin. Die NMR-spektroskopischen Daten in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> und d<sup>8</sup>-THF unterscheiden sich für **44** nur unwesentlich.

Die NMR-spektroskopischen Daten von **46** unterscheiden sich erwartungsgemäß nicht gravierend von denen der Verbindung **44**. Das Signal für das lithiierte C-Atom zeigt wegen



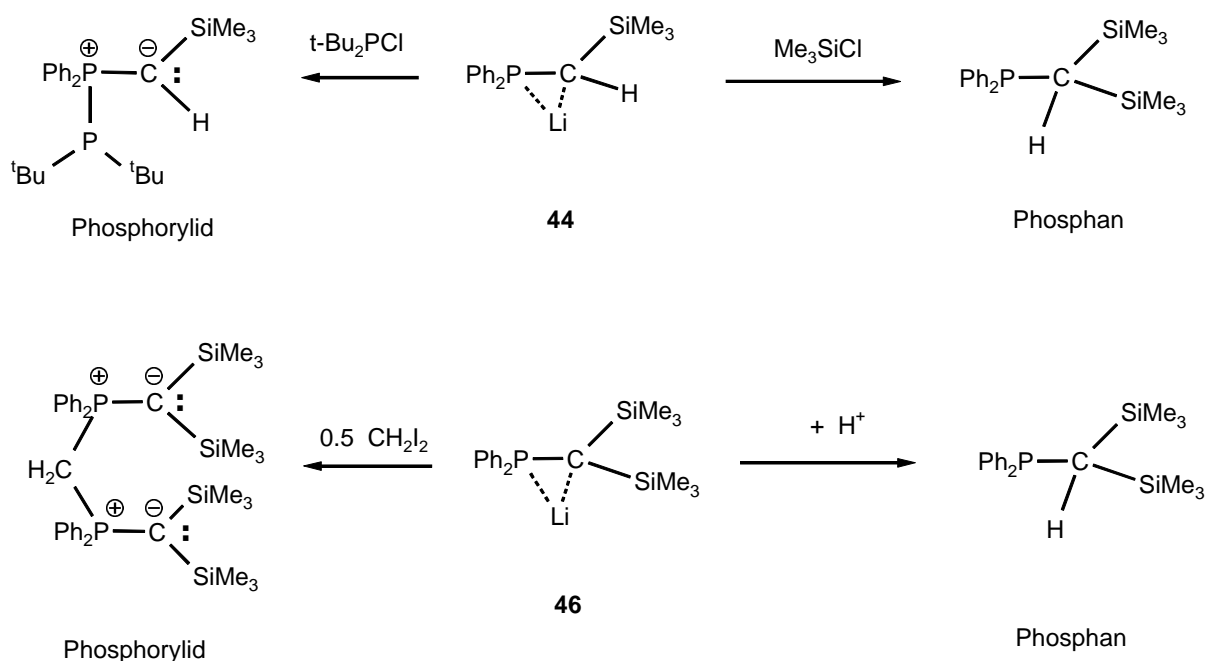
der vergleichsweise hohen Umgebungstemperatur während der Messung (Raumtemperatur) ebenfalls keine  $^{13}\text{C}$ - $^7\text{Li}$ -Kopplungen und besteht aus einem Dublett bei 4.5 ppm mit einer Kopplungskonstante  $^1J(\text{CP})$  von 31.4 Hz. In  $d^8$ -THF befindet sich das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei 13.9 ppm während es sich in  $\text{C}_6\text{D}_6$  auf 7.9 ppm verschiebt. Das  $^7\text{Li}$ -Signal ist auf + 0.2 ppm verschoben und deutet damit auf ein stärker ionisch gebundenes Li-Teilchen hin als in **44**. Neben der Lösungsmittelabhängigkeit des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals könnte dies ein weiterer spektroskopischer Hinweis darauf sein, daß das  $\text{Li}^+$  in **46** bevorzugt am Phosphor- statt am Kohlenstoffatom gebunden ist und daher eher Struktur A vorliegt (Schema 50).



**Schema 50.** Es sind drei mögliche mesomere Grenzformen von **46** abgebildet.

Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ist das Signal von **46** auf -7.9 ppm gegenüber  $\text{Me}_4\text{Si}$  verschoben und besitzt eine Kopplungskonstante  $^3J(\text{SiP})$  von 17.8 Hz.

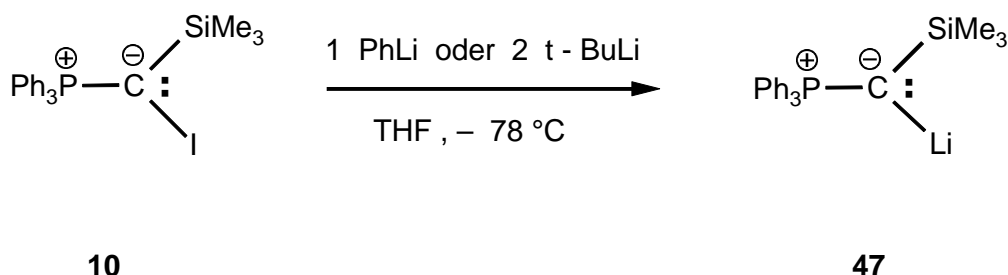
Die Phosphoniomethanide **44** und **46** wurden von *R. Appel et al.* bereits auf „klassischem Weg“ durch Deprotonierung der entsprechenden Phosphane  $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2(\text{SiMe}_3)$  und  $\text{Ph}_2\text{P-CH}(\text{SiMe}_3)_2$  hergestellt, aber nicht spektroskopisch sondern durch Folgereaktionen mit elektrophilen Reagenzien nachgewiesen [142, 143]. Dabei zeigten **44** und **46** ein *ambidentes* Reaktionsverhalten, das in Schema 51 kurz skizziert wurde [142, 143].



**Schema 51.** Ambidentes Verhalten von **44** und **46** gegenüber verschiedenen Elektrophilen [142, 143].

Während das monosilylierte Phosphoniomethanid vorzugsweise als Kohlenstoff-Nukleophil reagiert und nur in Ausnahmefällen als Phosphor-Nukleophil, ist in der doppelt silylsubstituierten Verbindung das Phosphoratom, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, die reaktivste Stelle im Molekül (Schema 51). Nur das Proton als kleinstes Elektrophil reagiert mit dem Kohlenstoffatom. Mit Substanzen wie Methyleniodid werden verbrückte Doppelylide gebildet (Schema 51).

Wie die Ergebnisse gezeigt haben, ist es nicht möglich durch reduktive Metallierung mit Lithium zu  $\alpha$ -lithiierten Phosphoryliden zu gelangen. Daher wurde durch Metall-Halogen-Austausch an **10** versucht, ein doppelt metalliertes Ylid der Form  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  zu erhalten. Dafür wurde die schon in Teil A beschriebene Verbindung **10** mit  $t\text{-BuLi}$  bzw. Phenyllithium umgesetzt (Schema 52).

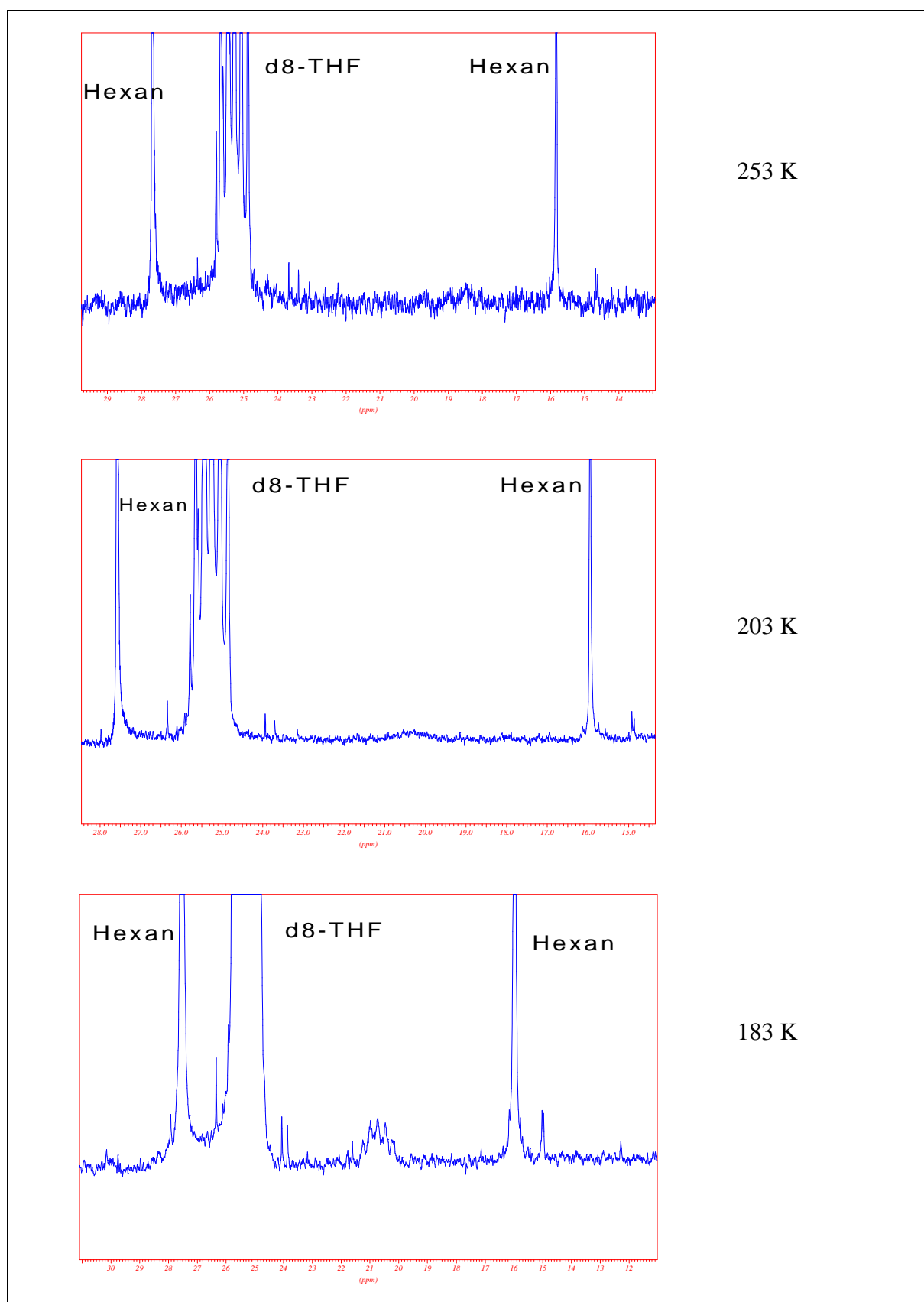


**Schema 52.** Lithiierung von **10** mit PhLi.

Der Metall-Halogen-Austausch findet bei  $-78^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran selektiv statt. Dabei erwies sich Phenyllithium als Metallierungsreagenz der Wahl. Es gelang  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  (**47**) kernresonanzspektroskopisch zu charakterisieren und es wurde ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zweier verschiedener Spezies beobachtet. Bei 183 K befindet sich das Gleichgewicht fast ausschließlich auf einer Seite und es gelingt, die im Überschuß vorliegende Substanz NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Das Gleichgewicht wird auf die Bildung von Assoziaten von **47** bei Temperaturerhöhung zurückgeführt, da bei 183 K ein Monomer vorliegt (siehe Diskussion und Abb. 20). **47** ist bis Raumtemperatur stabil.

Das quartäre, lithiumgekoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  (**47**) befindet sich bei 20.7 ppm (183 K;  $^1\text{J}(\text{CP}) = 51 \text{ Hz}$ ,  $^1\text{J}(\text{CLi}) = 25 \text{ Hz}$ ). Da das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal durch das Kopplungsmuster (schlecht aufgelöstes Dublett von Quartetts) auf nur *ein* kohlenstoffgebundenes Lithiumatom hinweist (Abb. 20), wird bei 183 K eine monomere Struktur von **47** angenommen. Wie die Abb. 20 zeigt, ist die Form des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals für das lithiierte  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom stark temperaturabhängig. Dies ist ein deutlicher Hinweis, daß es sich um ein Li-gekoppeltes  $^{13}\text{C}$ -Atom handelt.

Durch die Einführung des starken  $\sigma$ -Donors Lithium wird vom  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom verstärkt Elektronendichte an die  $[\text{Ph}_3\text{P}]^+$ - und  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten abgegeben. Dies macht sich in deren stark hochfeldverschobenen Signalen in den  $^{31}\text{P}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren bemerkbar ( $^{31}\text{P}$ -NMR: von 17.5 ppm in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  auf -13.5 ppm in **47**;  $^{29}\text{Si}$ -NMR: von -3.3 ppm ( $^2\text{J}(\text{SiP}) = 24.6 \text{ Hz}$ ) in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  auf -19.8 ppm ( $^2\text{J}(\text{SiP}) = 25.8 \text{ Hz}$ ) in **47**).



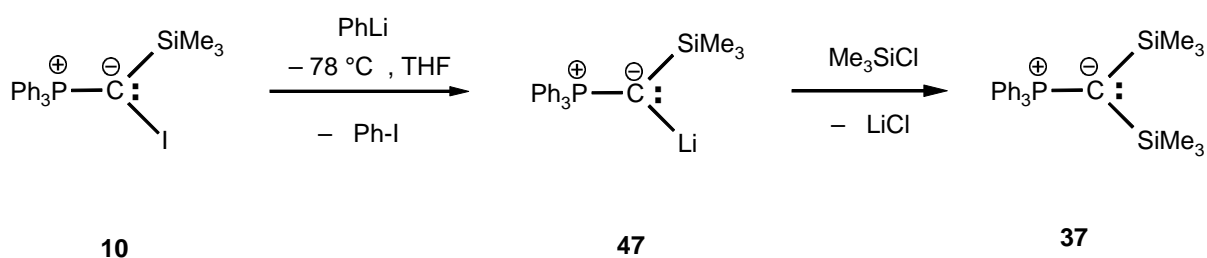
**Abb. 20.** Abbildung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums (100.6 MHz) von **47** in  $\text{d}_8\text{-THF}$  bei 253 K, 203 K und 183 K. Das NMR-Signal für das lithiierte  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom ist ein überlagertes Dublett von Quartetts bei 20.7 ppm, das nur bei 183 K befriedigend aufgelöst wird.

Das  $^7\text{Li}$ -NMR-Signal von **47** befindet sich bei 1.8 ppm und ist damit 0.3 ppm stärker tieffeldverschoben als das von n-BuLi. Für die  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie gilt die Regel, daß Signale bei tiefem Feld zu vorwiegend als kovalent beschreibbaren Lithiumorganylen gehören, während hochfeldverschobene Signale (z.B.  $\text{CpLi} = -8.7$  ppm) auf ionische Verbindungen hinweisen. Da sich die  $^7\text{Li}$ -NMR-Verschiebung von **47** bei tieferem Feld (1.8 ppm) als alle gebräuchlichen Lithiumorganyle (z.B.  $\text{PhLi} = 1.0$  ppm,  $\text{t-BuLi} = 0.4$  ppm [144]) befindet, wird der  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-Li}$ -Bindung ein stark kovalenter Charakter zugeschrieben.

Zu beachten ist, daß der Metall-Halogen-Austausch den Hinweis auf die relative Stabilisierung des  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{X}$ -Grundgerüsts durch Iod- bzw. Li-Substituenten liefert. Der Halogen-Metall-Austausch ist eine Gleichgewichtsreaktion, es wird immer das stabilere Lithiumorganyl gebildet. Da der I-Li-Austausch an **47** vollständig erfolgt, kann davon ausgegangen werden, daß ein Li-Substituent Phosphorylide besser stabilisiert als ein I-Substituent, bzw.  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  eine thermodynamisch vorteilhaftere C-Li-Bindung als  $\text{PhLi}$  aufweist (bzw. die  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-I}$ -Bindung thermodynamisch gegenüber  $\text{C}_{\text{Phenyl}}\text{-I}$  benachteiligt ist).

Da die Einführung eines Li-Substituenten offensichtlich zu einer Stabilisierung des ylidischen Bindungssystems führt, sollte durch die Lithiierung *nicht zwingend* eine Reaktivitätserhöhung des Moleküls zu erwarten sein.

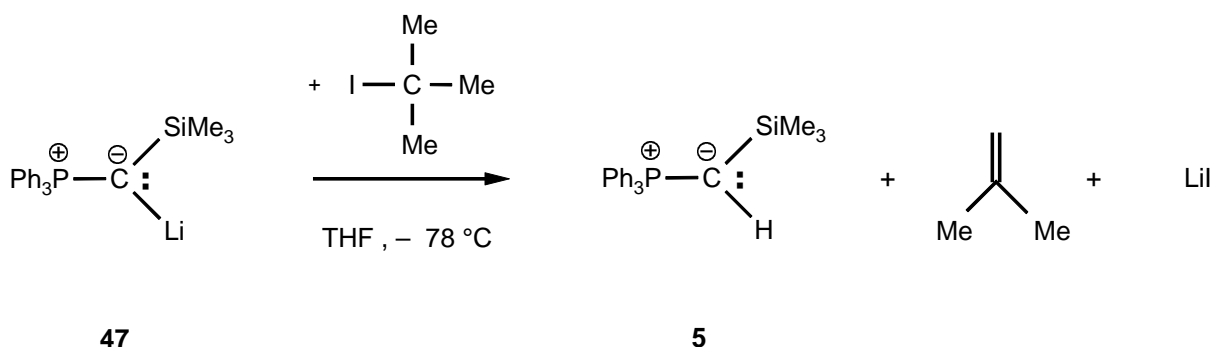
Durch Abfangreaktionen mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  kann das Vorliegen der lithiierten Verbindung **47** präparativ bestätigt werden (Schema 53). Die kernresonanzspektroskopische Analyse der erhaltenen Rohprodukte der Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  zeigt, daß der Silylierungsgrad fast quantitativ ist.



**Schema 53.** Abfangreaktion von **47** mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

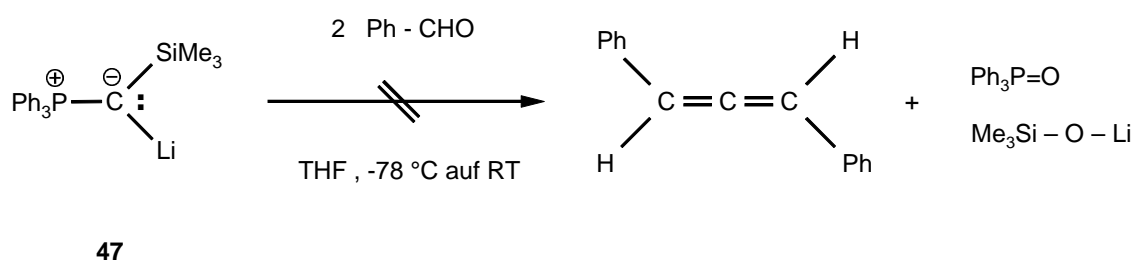
Wird dagegen t-BuLi statt PhLi zur Metallierung verwendet, sind 10-15%  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  (**5**) als Nebenprodukt feststellbar. Das entstandene  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  wirkt gegenüber dem entstandenen t-Butyliodid als Base und führt (in Konkurrenz zum zweiten Äquivalent t-BuLi)

(Schema 54) unter Eliminierung zu Isobuten und  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  (**5**) (Schema 54). Durch das zweite Äquivalent t-BuLi gelingt es nicht, diese Reaktion vollkommen zu unterdrücken.



**Schema 54.** Folgereaktionen beim Lithium-Iod-Austausch mit t-BuLi.

Nachdem es möglich war, **47** selektiv durch Metallierung von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  mit PhLi herzustellen, sollte die Reaktivität der lithiierten Verbindung gegenüber Aldehyden getestet werden. Das lithiierte Phosphorylid wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit zwei Äquivalenten Benzaldehyd versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt (Schema 55). Hierbei ließ sich keine Bildung von 1,3-Diphenylallen beobachten.

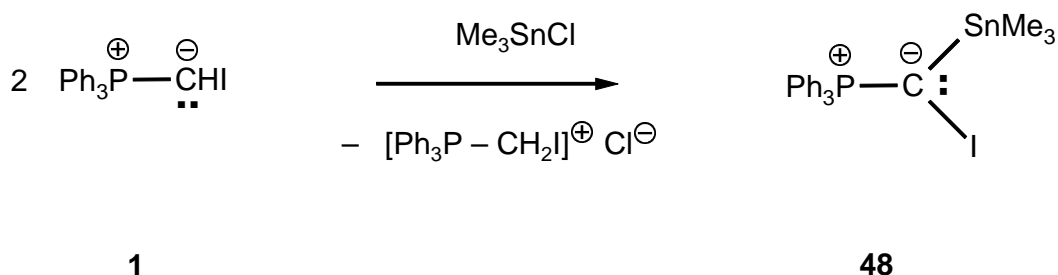


**Schema 55.** Verbindung **47** reagiert mit Benzaldehyd nicht zum 1,3-Diphenylallen.

Es bildeten sich nur nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte. Es wurde im Zuge dieser Untersuchungen festgestellt, daß sich **47** problemlos bis auf Raumtemperatur erwärmen läßt, ohne sich sofort zu zersetzen. Diese überraschende Stabilität von Verbindungen des Typs  $\text{R}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  konnte von *G. Bertrand* für **43** ebenfalls festgestellt werden [134].

An dieser Stelle sei ebenfalls angemerkt, daß in [134] nur über erfolgreiche Umsetzungen der Verbindung  $\text{R}_2\text{R}'\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  (**43**) mit  $\text{H}_2\text{O}$ , MeI und  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  aber nicht mit Aldehyden berichtet wurde [134].

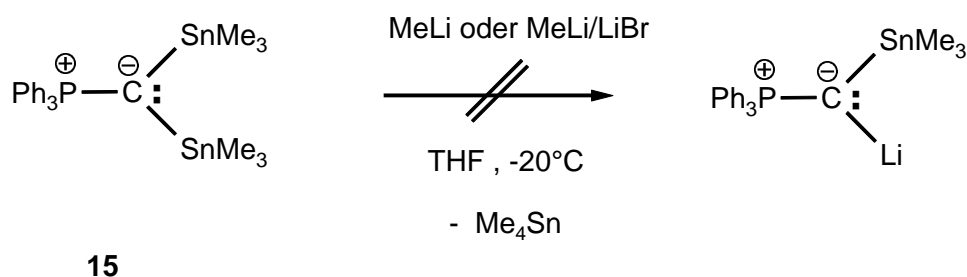
Es erschien interessant, das zu  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  analoge Zinnderivat  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)\text{Li}$  herzustellen. Das Ziel bestand in einer Verbesserung der Reaktivität des lithiierten Reagenz und einem Vergleich der spektroskopischen Daten von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  und  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)\text{Li}$ . Es gelang, die Vorstufe **48** durch eine Umylidierungsreaktion aus  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  und  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  herzustellen und eindeutig durch Kernresonanzmessungen zu charakterisieren (Schema 56).



**Schema 56.** Darstellung von **48**.

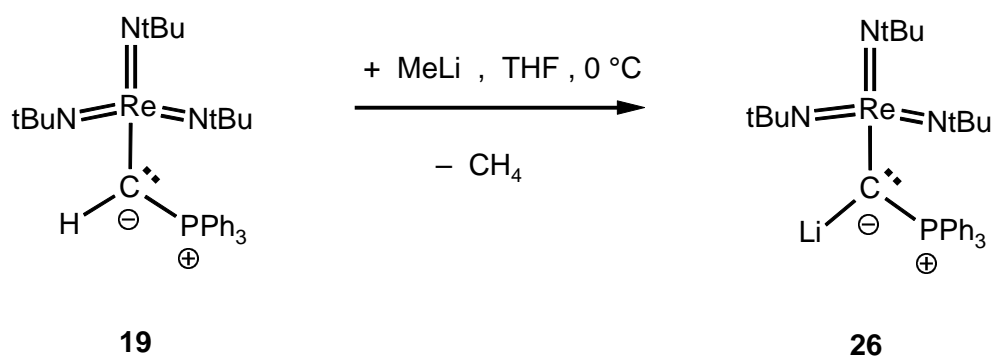
Wichtigstes Indiz für die Existenz von **48** ist dabei das auf 21.3 ppm gegenüber  $\text{Me}_4\text{Sn}$  verschobene, phosphorgekoppelte Signal (Dublett,  $^2J(\text{SnP})=139$  Hz) des  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Substituenten im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum. Das Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **48** zeigt ebenfalls Kopplungen zu den beiden NMR-aktiven Kernen  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{119}\text{Sn}$ . Die Kopplungskonstante  $^2J(^{119}\text{SnP})$  wurde hier zu 138 Hz bestimmt und die Konstante  $^2J(^{117}\text{SnP})$  beträgt 124 Hz. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atoms ist durch den Schweratomeffekt des Iods auf  $-27.1$  ppm verschoben und besitzt eine Kopplungskonstante  $^1J(\text{CP})$  von 31.9 Hz. Die Kopplungen zu den Zinnkernen sind auf Grund der geringen Intensität des NMR-Signals des quartären Kohlenstoffatoms nicht aufgelöst.

Leider erwies sich  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)\text{I}$  in Lösung und als Feststoff als instabil. Es zersetzt sich innerhalb eines Tages bei Raumtemperatur zu nicht näher identifizierbaren Folgeprodukten. Das silylierte Analogon  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  ist dagegen über Monate unter Schutzgas stabil. Die Versuche,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)\text{Li}$  durch Zinn-Metall-Austausch aus  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  (**15**) zu generieren, schlugen fehl (Schema 57).



**Schema 57.** Der Zinn-Lithium-Austausch gelingt an **15** nicht.

Ein anderes lithiiertes Phosphorylid, das  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  **47** ähnlich ist, stellt Verbindung **26** dar (Schema 58). **26** wurde bereits in einer früheren Dissertation in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert, konnte aber bislang noch nicht vollständig kernresonanzspektroskopisch charakterisiert werden [25]. Im Zusammenhang mit den Untersuchungen an Phosphoryliden der Form  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{M})\text{M}'$  wurde diese Verbindung daher noch einmal genauer untersucht. Wird Verbindung **19** in Tetrahydrofuran gelöst und bei 0°C mit Methyllithium versetzt, so beobachtet man eine intensive Gasentwicklung und Rotfärbung der Lösung.



**Schema 58.** Darstellung von **26** durch Deprotonierung von **19** mit MeLi.

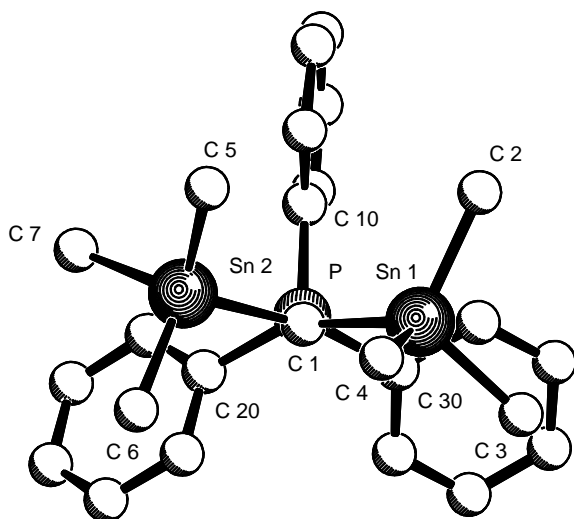
Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des ylidischen Kohlenstoffatoms von **26** befindet sich bei 58.4 ppm (183 K). Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal der Verbindung ist gegenüber  $\text{H}_3\text{PO}_4$  um 30.5 ppm tieffeldverschoben. Das  $^7\text{Li}$ -NMR-Signal von **26** befindet sich bei 1.5 ppm und damit im selben Bereich wie das von  $n\text{-BuLi}$  (1.5 ppm). Genaue Aussagen über den Aggregationszustand sind durch die signalverbreiternden Effekte der NMR-aktiven Quadrupol-Kerne  $^{185}\text{Re}$  (Spin = 5/2, 37.07 %) und  $^{187}\text{Re}$  (Spin = 5/2, 66.93 %) auf das  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom nicht möglich.

Das doppelt metallierte Phosphorylid (**26**) ist bei Raumtemperatur für mehr als 2 Tage stabil. Wird Verbindung **26** im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend wieder gelöst oder mit Pentan aus der THF-Lösung gefällt, stellt man fest, daß eine neue, vermutlich anders





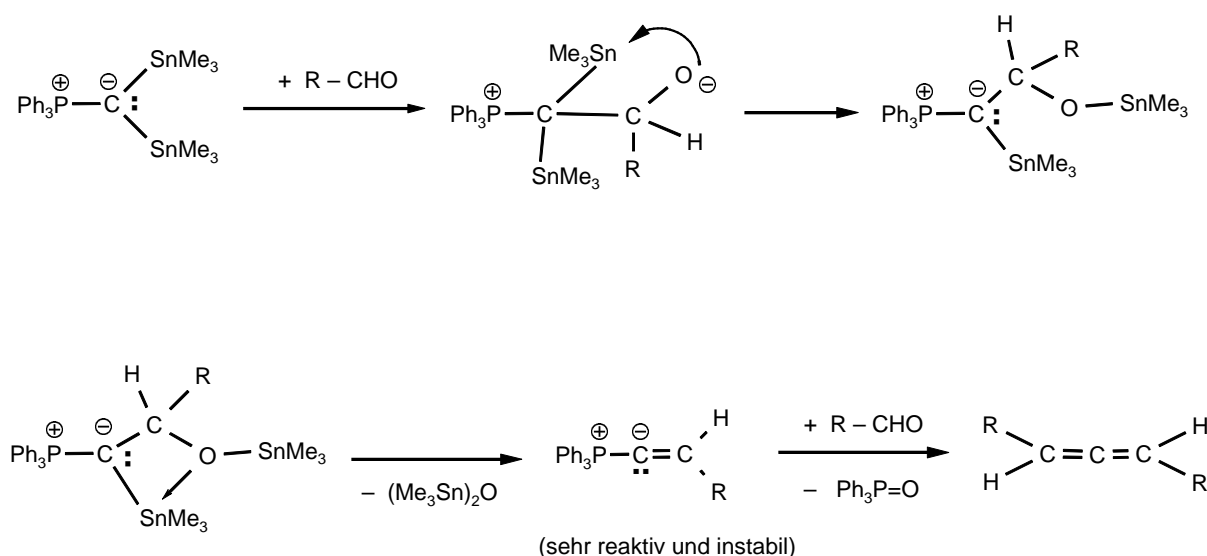
Sowohl die Reaktionstemperatur als auch die Struktur der Carbonylverbindungen spielen eine entscheidende Rolle bei der Umsetzung. Wie aus der Kristallstruktur von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  (siehe Teil A) ersichtlich ist, wird das reaktive Zentrum des Moleküls, das ylidische C-Atom, durch die beiden  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Substituenten stark abgeschirmt.



Nach den vorliegenden Ergebnissen kann davon ausgegangen werden, daß die hohe Reaktionstemperatur von 95-100°C allein dazu dient, die durch sterische Hinderung vorhandene Aktivierungsbarriere zu überwinden. Vermutlich wird das  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom erst bei erhöhten Temperaturen einem elektrophilen Angriff eines an einen Aromaten gebundenen Carbonylkohlenstoffatoms zugänglich. Eine

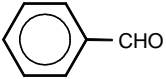
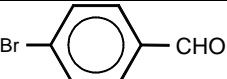
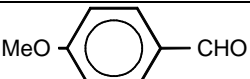
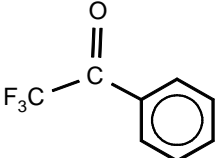
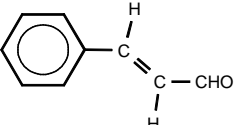
Untermauerung dieser These gelang durch NMR-Experimente. Es konnte gezeigt werden, daß der sterisch weniger gehinderte Zimtaldehyd schon bei Raumtemperatur mit dem Ylid **15** reagiert. Der geringere sterische Anspruch des Substituenten R in R-CHO führte im Vergleich zu aromatischen Aldehyden zu einer Absenkung der Aktivierungsenergie. Das stannylierte Phosphorylid (**15**) reagiert, vermutlich aus sterischen Gründen, nicht mit Benzophenon.

In Analogie zu den von *M. G. Finn* durchgeführten Untersuchungen an titansubstituierten Yliden [145] wird der folgende Verlauf der Reaktion angenommen (Schema 61).



**Schema 61.** Vorschlag für den Mechanismus der Allensynthese mit **15**.

Das durch die Abspaltung von Hexamethyldistannoxan entstandene Vinyliden-triphenylphosphoran (Schema 61) ist ein reaktives Teilchen, das sofort mit einem weiteren Molekül Aldehyd unter Wittig-Reaktion reagiert. Das von *H.-J. Bestmann und R. W. Saalfrank* intensiv untersuchte analoge  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{C}(\text{OEt})_2$  wird dagegen durch die beiden OEt-Funktionen stabilisiert [146]. Die Reaktion konnte bisher erfolgreich mit den in Tabelle 17 aufgeführten Carbonylverbindungen durchgeführt werden. Die Angaben beziehen sich auf die isolierten Ausbeuten.

Substrat	Reaktionstemperatur	isolierte Ausbeute an Allen
	95-100°C	74 %
	95-100°C	31 %
	95-100°C	69 %
	160°C	48 %
	Raumtemperatur	konnte nicht isoliert werden

**Tabelle 17.** Die Ergebnisse der Umsetzung von Carbonylverbindungen mit  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$ .

Das nichtenolisierbare 1,1,1-Trifluoracetophenon konnte ebenfalls erfolgreich in das entsprechende 1,1,3,3-substituierte Allen überführt werden. Dabei waren aber eine höhere Temperatur (160°C) und längere Reaktionszeiten als bei den aromatischen Aldehyden notwendig, um die Reaktion zu initiieren. Ein Test ergab, daß  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  bei 150°C über mehrere Stunden stabil ist.

Das bei der Verwendung von Zimtaldehyd entstehende Allen kann in der tiefroten Reaktionslösung eindeutig  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden ( $\delta = 214$  ppm,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ). Durch säulenchromatografische Aufarbeitung (Aluminiumoxid-neutral) konnte das Allen bisher nicht isoliert werden. In der Reaktionslösung ist nach einem Tag ebenfalls das

Allen nicht mehr nachzuweisen. Wahrscheinlich unterliegt das gebildete Allen einer Diels-Alder-Cyclisierung beziehungsweise zersetzt sich unselektiv in Gegenwart des Hexamethyldistannoxans. Beim Versuch der chromatografischen Reinigung zersetzt sich das Allen auf dem Säulenmaterial (Alox-neutral) ebenfalls.

Bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Verlaufes der Reaktion von 1 Äquivalent **15** mit 2 Äquivalenten Benzaldehyd konnten nur das entstandene Allen und Hexamethyldistannoxan als Reaktionsprodukte neben  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  gefunden werden. Da nach der Reaktion in der Lösung ein farbloser Niederschlag auftrat, der sich als unlöslich in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und  $\text{CDCl}_3$  erwies und die isolierten Ausbeuten nicht mehr als 72 % Allen aufwiesen, wurde nach dem Verbleib des übrigen Produktes bzw. Eduktes geforscht.

Dabei zeigte sich durch Hochtemperatur-NMR-Experimente, daß sich die chromatografisch gereinigten 1,3-arylsubstituierten Allene bei Temperaturen zwischen 90-100°C unselektiv zersetzen. Wasserspuren in den für die Synthesen verwendeten Aldehyden führten ebenfalls zu Ausbeuteverlusten. Bei Reaktionen von  $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$  mit mehr als 0.5 Äquivalenten von Ylid **15** bildeten sich dunkelrot gefärbte Lösungen aus denen nach säulenchromatografischer Aufarbeitung kein Allen isoliert werden konnte.

Nach dem bisherigen Stand der Untersuchungen sind die Ausbeuteverluste in den durchgeführten Untersuchungen auf zwei Gründe zurückzuführen.

- Zum einen gelang es nicht, die verwendeten Aldehyde und 1,1,1-Trifluoroacetophenon vollständig wasserfrei zu erhalten. Alle gängigen Trocknungsmethoden (bei 300°C ausgeheiztes  $\text{MgSO}_4$  und Molekularsieb) hinterließen noch nachweisbare Mengen an  $\text{H}_2\text{O}$ , das mit  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  bei Raumtemperatur unter Bildung von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  reagiert.
- Zweitens erwiesen sich die aus aromatischen Aldehyden hergestellten Allene unter den für die Synthese notwendigen Temperaturen (90-100°C) als instabil und zersetzten sich zu teilweise unlöslichen Folgeprodukten.

Die Allenausbeuten, die mit dem doppelt stannylierten Ylid  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  (**15**) erhalten werden, sind trotz der geschilderten Probleme zu denen von *M. G. Finn* konkurrenzfähig (siehe Einleitung zu diesem Kapitel). Ein Vorteil von **15** besteht in der einfachen Herstellung und problemlosen Lagerung des festen, kristallinen Reagenzes, ein Nachteil jedoch in der Verwendung des giftigen  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ . In der Anwendungsbreite bei Allensynthesen ist die „two step“ Methode von *Finn* dem hier neu vorgestellten Reagenz bisher überlegen.

## *Zusammenfassung*

Durch die Ergebnisse von *G. Bertrand* und *M. G. Finn* zur Herstellung und präparativen Nutzung von doppelt metallierten Yliden der Form  $R_3P=C(M)M'$  angeregt, wurde nach einem einfacheren Zugang zu analogen Verbindungen gesucht.

Dabei stellte sich heraus, daß durch Lithium eine Reduktion der Triphenyl-methylenphosphorane zu Phosponiomethaniden unter Abspaltung von Phenyllithium stattfindet. Dies ist ein anschaulicher, präparativer Beweis dafür, daß das LUMO in Triphenyl-methylenphosphoranen den Charakter eines antibindenden  $P-C_{aryl}$ -Orbitals besitzt.

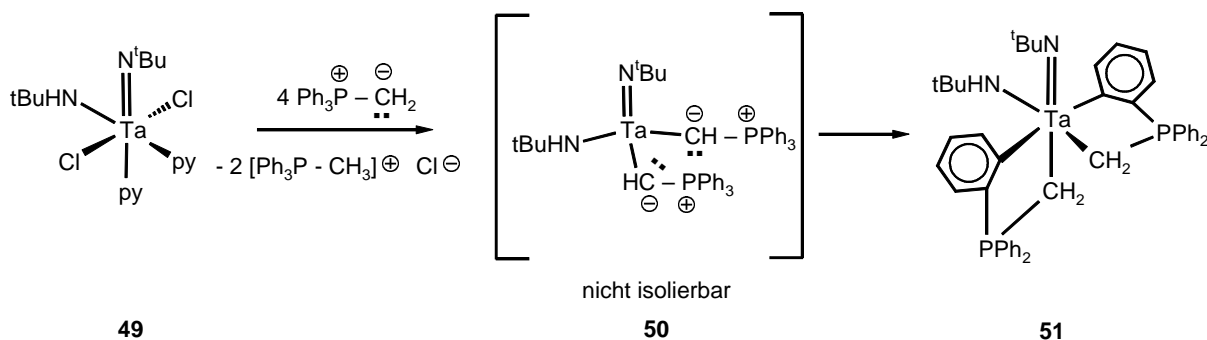
Es gelang  $Ph_3P=C(SiMe_3)Li$  (**47**) durch Lithium-Iod-Austausch aus  $Ph_3P=C(SiMe_3)I$  (**10**) mit Phenyllithium selektiv herzustellen und NMR-spektroskopisch sowie durch Abfangreaktionen mit  $Me_3SiCl$  eindeutig nachzuweisen. Das lithiierte Phosphorylid eignet sich jedoch nicht für Allensynthesen aus Aldehyden. Es findet keine der Peterson-Reaktion analoge Umsetzung mit anschließender Wittig-Reaktion statt.

Statt dessen gelingt es, mit dem bismetallierten Ylid  $Ph_3P=C(SnMe_3)_2$  (**15**) eine Reihe symmetrischer 1,3-substituierter Allene aus den entsprechenden aromatischen Aldehyden zu synthetisieren. Die Ausbeuten für die 1,3-Diarylallene liegen zwischen 31 und 74 %. Es konnte gleichfalls gezeigt werden, daß das nichtenolisierbare Keton 1,1,1-Trifluoroacetophenon unter drastischen Bedingungen ebenfalls zum Allen transformiert wird. Benzophenon erwies sich dagegen als unreaktiv.

### 3 Untersuchungen zu Cyclometallierungsreaktionen an metallierten Phosphoryliden

#### 3.1 Einleitung

Im Rahmen von früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe von Prof. J. Sundermeyer beschäftigte sich *S. Schmidt* mit der Untersuchung von Umylidierungsreaktionen an <sup>t</sup>Butylimido-Komplexen des Niobs und Tantals [147, 148, 149]. Die Umsetzung von **49** mit 4 Äquivalenten  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  führte dabei nicht wie erwartet zu **50**, sondern zur zweifach cyclometallierten Verbindung **51** (Schema 62). Die Kristallstrukturanalyse von **51** bewies die Struktur des oktaedrisch-koodinierten Komplexes.

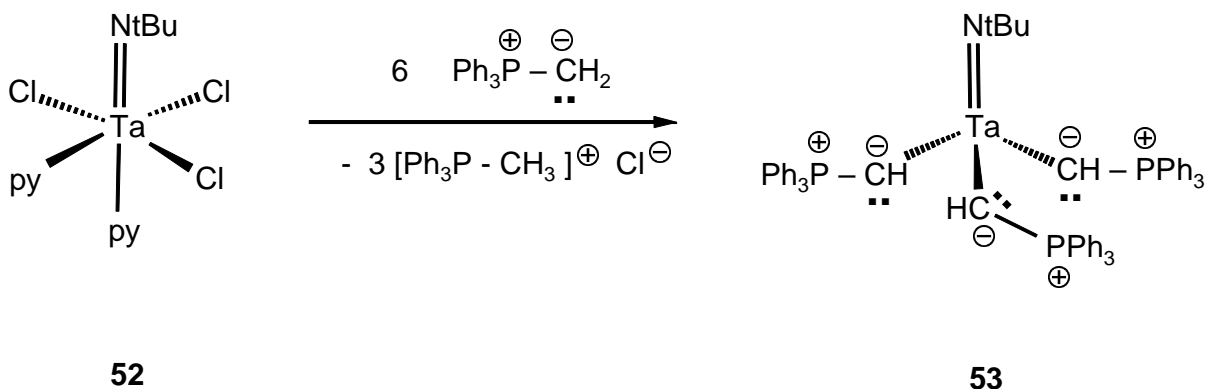


**Schema 62.** Umlagerungsreaktion von  $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}_2]$  zu **51**.

Der Bildungsmechanismus von **51** wurde innerhalb ihrer Arbeiten nicht näher untersucht. Die Isolierung und strukturelle Charakterisierung des unerwarteten Reaktionsproduktes **51** waren der Anlaß für eine genauere Untersuchung dieses Reaktionstyps in der vorliegenden Arbeit.

### 3.1.1 Die Synthese von $[Ta(N^tBu)\{CH=PPh_3\}_3]$ **53**

Als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen bot sich Verbindung **52** an. Diese bereits von S. Schmidt beschriebene Verbindung ist aus **52** durch Reaktion mit 6 Äquivalenten **6** zugänglich (Schema 63) [149].



**Schema 63.** Darstellung von **53**.

**53** ist das Produkt einer dreifachen Umylidierungsreaktion an **52**. Dieser Komplex ist dem postulierten Intermediat **50** (Schema 62) sehr ähnlich und besitzt eine hinlängliche thermische Stabilität, um bei Raumtemperatur isoliert und spektroskopisch identifiziert zu werden. Dabei fällt besonders der Tieffeldshift der drei identischen, metallierten  $C_{\text{Ylid}}$ -Atome (91.5 ppm) in **53** auf (vgl. -4.4 ppm in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ). Die Kopplungskonstante  $^1J(\text{CP})$  beträgt 49.7 Hz und die Kopplung  $^1J(\text{CH})$  beläuft sich auf 125 Hz und spricht für ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes C-Atom.

### 3.1.2 Die Molekülstruktur von $[Ta(N^tBu)\{CH=PPh_3\}_3]$ **53**

Es gelang, Einkristalle von **53** aus Toluol zu erhalten und eine Kristallstrukturanalyse anfertigen zu lassen. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle **53A** und **53B**. In Tabelle 18 ist eine Auswahl von Bindungslängen und Bindungswinkeln der beiden Moleküle **53A** und **53B** zusammengestellt. Die Molekülstruktur von **53A** ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



Chemical structures of complexes 52, 54, and 55 are shown. Complex 52 is a Ta(V) complex with a Ta center bonded to two pyridine (py) ligands, two chlorine (Cl) atoms, and an NtBu group. The Ta=O bond length is 174.5(5) pm. Complex 54 is a Ta(V) complex with a Ta center bonded to two NMe<sub>2</sub> groups, one Me<sub>2</sub>N group, and an NtBu group. The Ta=O bond length is 177(2) pm. Complex 55 is a Ta(V) complex with a Ta center bonded to two NH<sub>2</sub>tBu groups, two Cl atoms, and an NtBu group. The Ta=O bond length is 186(3) pm. The Ta-N bond lengths are 161(3) pm and 223(3) pm.

**Schema 64.** Einige Beispiele für Ta-N-Bindungslängen in Ta(V)-Komplexen (**52** = [151], **54** = [152], **55** = [153]).



Die Ta-N<sub>Imido</sub>-Bindungslängen für vergleichbare Komplexen sind in Schema 64 aufgeführt.

<i>Molekül 53A</i>		<i>Molekül 53B</i>	
<b>Bindung</b>	<b>Länge in pm</b>	<b>Bindung</b>	<b>Länge in pm</b>
Ta(1)-N(1)	178.7(6)	Ta(2)-N(2)	177.2(6)
N(1)-C(4)	146.4(9)	N(2)-C(65)	145.9(9)
Ta(1)-C(1)	205.9(10)	Ta(2)-C(62)	205.9(9)
Ta(1)-C(2)	209.7(8)	Ta(2)-C(63)	210.1(8)
Ta(1)-C(3)	208.5(7)	Ta(2)-C(64)	208.6(8)
C(1)-P(1)	167.7(9)	C(62)-P(4)	167.7(9)
C(2)-P(2)	167.1(8)	C(63)-P(5)	166.5(8)
C(3)-P(3)	167.1(8)	C(64)-P(6)	166.0(8)
P(1)-C(8)	182.9(7)	P(4)-C(69)	181.3(7)
P(1)-C(14)	181.0(7)	P(4)-C(75)	183.8(7)
P(1)-C(20)	182.5(7)	P(4)-C(81)	182.0(7)
P(2)-C(26)	183.5(8)	P(5)-C(87)	180.4(8)
P(2)-C(32)	182.3(7)	P(5)-C(93)	184.0(8)
P(2)-C(38)	180.0(8)	P(5)-C(99)	182.3(7)
P(3)-C(44)	181.7(8)	P(6)-C(105)	182.1(9)
P(3)-C(50)	180.8(7)	P(6)-C(111)	181.3(8)
P(3)-C(56)	180.7(8)	P(6)-C(117)	179.5(8)
<b>Winkel</b>	<b>Wert in °</b>	<b>Winkel</b>	<b>Wert in °</b>
N(1)-Ta(1)-C(1)	109.6(3)	N(2)-Ta(2)-C(62)	108.7(3)
N(1)-Ta(1)-C(2)	105.4(3)	N(2)-Ta(2)-C(63)	106.1(3)
N(1)-Ta(1)-C(3)	110.4(3)	N(2)-Ta(2)-C(64)	109.3(3)
C(4)-N(1)-Ta(1)	173.3(5)	C(65)-N(2)-Ta(2)	175.7(5)
C(1)-Ta(1)-C(2)	111.9(3)	C(62)-Ta(2)-C(63)	111.8(3)
C(1)-Ta(1)-C(3)	109.6(3)	C(62)-Ta(2)-C(64)	111.5(3)
C(2)-Ta(1)-C(3)	109.9(3)	C(63)-Ta(2)-C(64)	109.3(3)

**Tabelle 18.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **53A** und **53B** (die Atom-Numerierungen von Molekül B sind vom abgebildeten Molekül A abzuleiten).

In **55** sind zudem aus einem Molekül drei verschiedene Metall-Stickstoff-Bindungslängen für die Amino-, Amido- und Imido-Liganden zu entnehmen (Schema 64). Die Länge der Ta-N<sub>Imido</sub>-Bindung ist im Trisamido-Komplex **54** (177(2) pm) fast identisch mit der in [Ta(N<sup>t</sup>Bu){CH=PPh<sub>3</sub>}<sub>3</sub>] (**53**) (177.2(6) bzw. 178.7(6) pm). Dies zeigt, daß der  $\pi$ -Donorcharakter der Ylid- und Amido-Liganden sehr ähnlich ist.

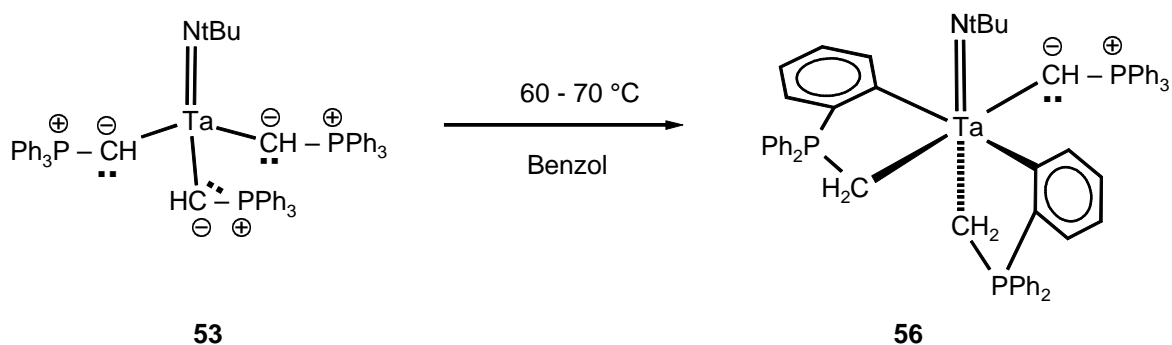
Die Länge der C<sub>Ylid</sub>-Ta-Bindungen beträgt in **53** zwischen 205.9 pm und 210.1 pm. Die Differenzen sind vermutlich durch sterische Wechselwirkungen der PPh<sub>3</sub>-Einheiten oder unterschiedlich effektive Überlappungen der besetzten, kohlenstoffzentrierten p-Orbitale mit den leeren, metallzentrierten d-Orbitalen bedingt. Die Länge der in **53** vorliegenden Ta-C<sub>Ylid</sub>-Bindungen ist gegenüber dem durchschnittlichen Betrag einer Einfachbindung (z.B. (Me<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>Ta-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Ta-C = 224(2) pm [154]) oder einer dativen Ta-C<sub>Ylid</sub>-Bindung {( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)TaCl<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>=PPh<sub>2</sub>Me) Ta-C<sub>Ylid</sub> = 234.9(8) pm [155]} erheblich verkürzt.

Die Länge einer Ta=CH<sub>2</sub>-Doppelbindung konnte in [Cp<sub>2</sub>Ta(CH<sub>2</sub>)(Me)] von *R. R. Schrock et al.* zu 203.9 pm gegenüber dem Ta-CH<sub>3</sub>-Abstand von 226.8 pm bestimmt werden [156]. Die in [Ta(N<sup>t</sup>Bu){CH=PPh<sub>3</sub>}<sub>3</sub>] vorliegenden Ta-C<sub>Ylid</sub>-Bindungen (205-210 pm) besitzen daher eher Doppel- als Einfachbindungscharakter.

Somit kann Tantal im vorliegenden Fall als tetraedrisch koordiniertes Metallzentrum der formalen Oxidationsstufe +5 beschrieben werden, das durch vier  $\sigma$ -Bindungen und fünf  $\pi$ -Wechselwirkungen (2  $\pi$ -Bindungen mit dem N<sub>Imido</sub>-Liganden und 3  $\pi$ -Bindungen mit den drei Ylidliganden) elektronisch und koordinativ stabilisiert wird.

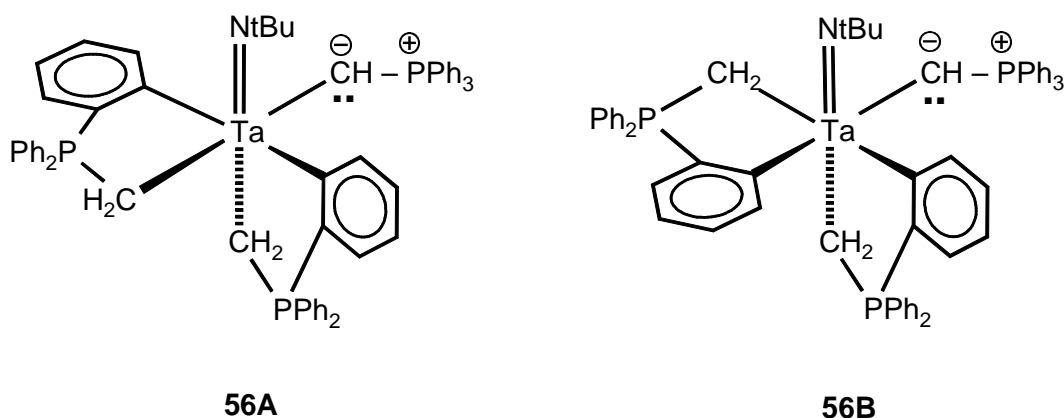
### 3.2 Die thermisch induzierte Cyclometallierung an [Ta(N<sup>t</sup>Bu){CH=PPh<sub>3</sub>}<sub>3</sub>] **53**

Um die Bildung von **51** aus [Ta(N<sup>t</sup>Bu)(NH<sup>t</sup>Bu){CH=PPh<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (Schema 62) erklären zu können, wurde versucht auch [Ta(N<sup>t</sup>Bu){CH=PPh<sub>3</sub>}<sub>3</sub>] in ein ähnliches Produkt zu überführen. Darum wurde [Ta(N<sup>t</sup>Bu){CH=PPh<sub>3</sub>}<sub>3</sub>] (**53**) in Benzol auf 60-70°C erhitzt. NMR-spektroskopisch ist dabei die Bildung von **56** festzustellen. Auch bei Raumtemperatur konnte über mehrere Wochen eine langsame Umwandlung von [Ta(N<sup>t</sup>Bu){CH=PPh<sub>3</sub>}<sub>3</sub>] in **56** festgestellt werden. Zwischenstufen der Reaktion sind durch <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie nicht nachzuweisen. (Schema 65).



**Schema 65.** Umlagerung von **53** in **56**.

Bei der Umlagerung entstehen zwei Isomere. Wie sich aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren erkennen läßt beträgt das Verhältnis der Isomere 3.3 zu 1. Die beiden möglichen Isomeren mit cis- bzw. trans-ständigen Aryl-Substituenten sind in Schema 66 abgebildet.

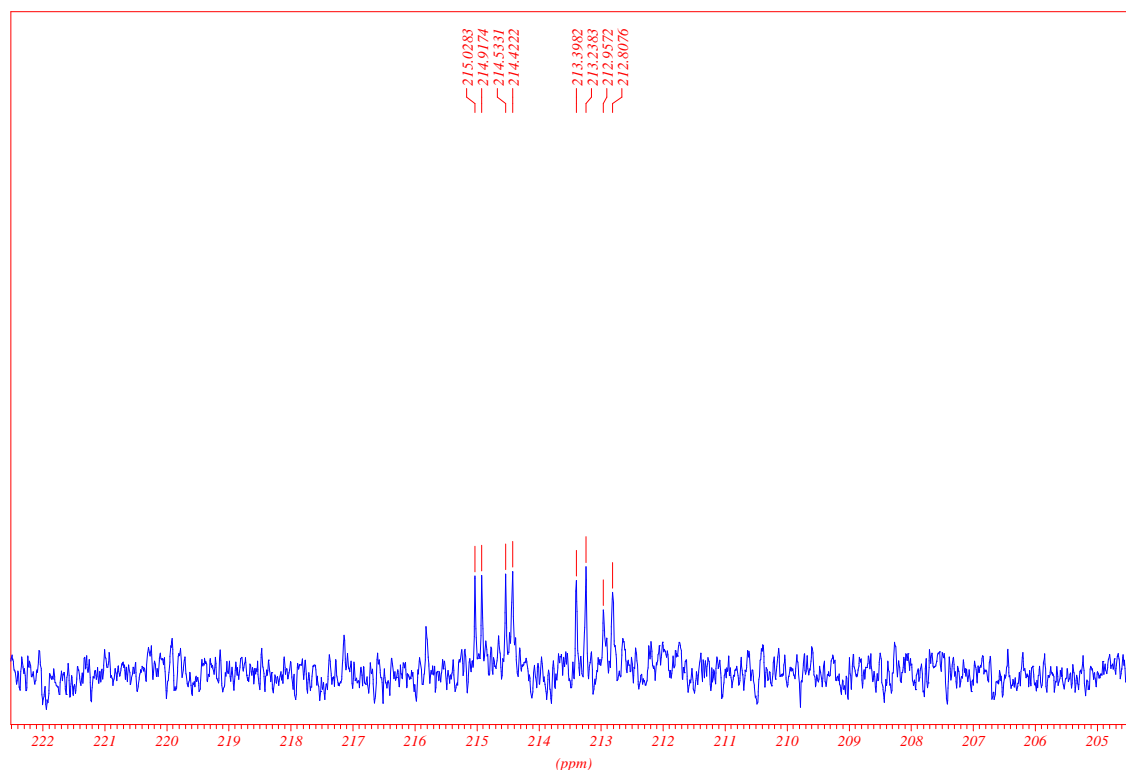


**Schema 66.** Die vermutliche Molekülstruktur der beiden isomeren Verbindungen von **56**.

Für die Bestimmung des Isomerenverhältnisses durch Integration der Signale in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **56** wird vorausgesetzt, daß die chemische Umgebung der  $^{31}\text{P}$ -Kerne in den Isomeren annähernd identisch ist. Das Hauptisomer weist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum drei Signale bei 48.5, 44.4 und 24.2 ppm auf, während sich die Signale des Nebenisomers bei 46.3, 44.0 und 25.7 ppm befinden.

Für das Isomerenverhältnis sind vermutlich sterische Gründe verantwortlich. Eine Zuordnung des spektroskopisch ermittelten Isomerenverhältnisses zu den Isomeren ist nicht möglich.

Auf Grund der isomeren Strukturen (Schema 66) sind 60 phosphorgekoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale unterschiedlicher Intensität im Bereich von 16 ppm zwischen 143 und 127 ppm zu erwarten. Eine genaue Zuordnung der gefundenen Signale ist deshalb nicht möglich. Die Signale der metallierten  $\text{C}_{\text{aryl}}$ -Atome sind im Vergleich dazu stark tieffeldverschoben und daher gut zuzuordnen (Abb. 21).



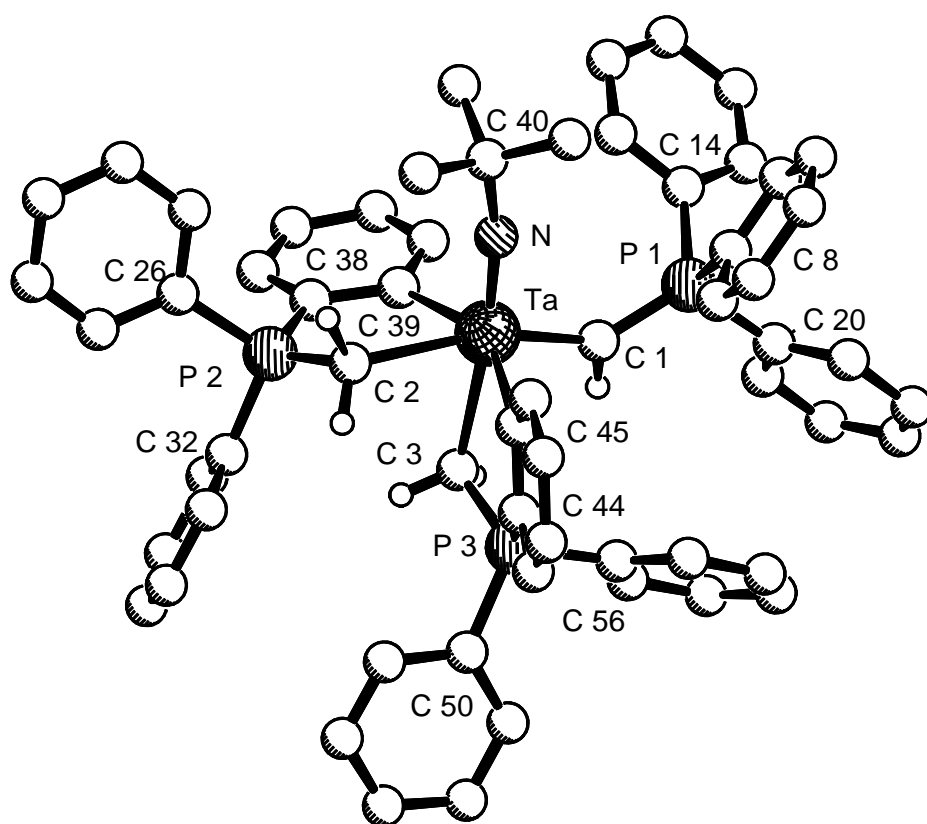
**Abb. 21.** Die vier phosphorgekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der tantalumbundenen  $\text{C}_{\text{aryl}}$ -Atome der beiden Isomere von **56** bei Raumtemperatur in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (100.32 MHz). Die  $^2\text{J}(\text{PC})$ -Kopplungen sind gut erkennbar und betragen durchschnittlich 14 Hz.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der tantalumbundenen Arylkohlenstoffe C(39) und C(45) (siehe die Molekülstruktur von **56**) bzw. ihrer Isomeren befinden sich zwischen 212-215 ppm und sind auf Grund von  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungen zu Dubletts aufgespalten, wie im Ausschnitt des Kernresonanzspektrums deutlich wird (Abb. 21). Die metallgebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppen erscheinen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **56** bei höherem Feld (13.2 bzw. 12.9 ppm) als das  $\text{C}_{\text{ylid}}$ -Atom des  $(-\text{CHPh}_3)$ -Liganden (113.6 ppm).

### 3.2.1 Die Molekülstruktur von **56**

Um die Molekülstruktur von **56** zu ermitteln, wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse angefertigt. Der Kristall enthält nur eines der beiden möglichen Isomere. Eine Auswahl der wichtigsten Bindungslängen und -winkel ist in Tabelle 19 aufgeführt. Die Molekülstruktur von **56** ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

Das Ta-Atom ist verzerrt oktaedrisch von einem axial-ständigen Imido-Liganden, einem äquatorialen (-CHPPH<sub>3</sub>)-Liganden und zwei chelatisierenden cyclometallierten Ylidliganden umgeben. Durch die Cyclometallierung der beiden Phenylringe werden zwei Metall-Fünfringe gebildet.



#### Molekülstruktur von **56**

Die Ta=N<sub>Imido</sub>-Bindung ist mit 177.9(7) pm ungefähr genauso lang wie in [Ta(<sup>t</sup>Bu){CH=PPh<sub>3</sub>}<sub>3</sub>] (**56A** = 178.4(6) pm bzw. Molekül **56B** = 177.2(6) pm). Das bedeutet, daß sich die Bindungsordnung zwischen Metall und Imido-Ligand durch den Wechsel von tetraedrischer zu oktaedrischer Koordination nicht wesentlich verändert, da die Bindungslänge gleich bleibt.

Erwartungsgemäß ist der Ylidligand in trans-Stellung zur Imido-Funktionalität weniger stark gebunden (Abstand: C(3)-Ta = 247.4(9) pm) als der Ylidligand in trans-Position zum (–CHPPh<sub>3</sub>)-Liganden (Abstand: C(2)-Ta = 243.3(9) pm).

Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm
Ta(1)-N(1)	177.9(7)	P(1)-C(8)	180.9(8)
N(1)-C(4)	147.9(10)	P(1)-C(14)	182.1(10)
		P(1)-C(20)	181.9(9)
Ta(1)-C(1)	210.3(14)	P(2)-C(26)	183.2(9)
Ta(1)-C(2)	243.3(9)	P(2)-C(32)	179.9(10)
Ta(1)-C(3)	247.4(9)	P(2)-C(38)	178.9(9)
C(1)-P(1)	169.2(11)	P(3)-C(44)	178.4(8)
C(2)-P(2)	173.3(9)	P(3)-C(50)	182.1(10)
C(3)-P(3)	174.2(8)	P(3)-C(56)	179.8(9)
Ta(1)-(C39)	227.1(7)		
Ta(1)-(C45)	227.8(8)		
Winkel	Wert in °	Torsionswinkel	Wert in °
N(1)-Ta(1)-C(1)	104.9(4)	N(1)-Ta(1)-C(1)-P(1)	8.6(12)
N(1)-Ta(1)-C(2)	92.4(3)	N(1)-Ta(1)-C(2)-P(2)	109.0(5)
N(1)-Ta(1)-C(3)	172.4(3)	N(1)-Ta(1)-C(3)-P(3)	98.0(2)
N(1)-Ta(1)-C(39)	97.4(3)	N(1)-Ta(1)-C(39)-C(38)	99.3(7)
N(1)-Ta(1)-C(45)	100.0(3)	N(1)-Ta(1)-C(45)-C(44)	179.0(7)
C(1)-Ta(1)-C(2)	162.6(4)	C(38)-C(2)-P(2)-Ta(1)	14.0(6)
C(1)-Ta(1)-C(3)	82.7(4)	C(44)-C(3)-P(3)-Ta(1)	30.9(5)
C(2)-Ta(1)-C(3)	79.9(3)		
C(4)-N(1)-Ta(1)	169.3(7)		

**Tabelle 19.** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **56**.

Der Imido-Ligand ist im Vergleich zum (–CHPPh<sub>3</sub>)-Liganden der stärkere  $\pi$ -Donor mit dem größeren trans-Effekt, so daß dementsprechend die Ta-C(3)-Bindung gegenüber der Ta-C(2)-Bindung aufgeweitet ist. Die Länge der verbliebenen Ta-C<sub>Ylid</sub>-Bindung Ta-C(1) (210.3(14) pm) hat in **56** gegenüber dem Durchschnitt der drei Ta-C<sub>Ylid</sub>-Bindungen in [Ta(N<sup>t</sup>Bu){CH=PPh<sub>3</sub>}<sub>3</sub>] (208.0 pm) geringfügig zugenommen.

Während der C(1)-P(1)-Abstand ähnlich wie in **53** 169.2(11) pm beträgt, sind die Bindungslängen C(2)-P(2) und C(3)-P(3) auf 173.3(9) pm bzw. 174.2(8) pm angestiegen und liegen damit im Erwartungsbereich für Alkylphosphonium-Ionen  $[\text{Ph}_3\text{P-CH}_2\text{R}]^+$ .

### 3.3 Fazit

Das Molekül  $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{CH=PPh}_3\}_3]$  besitzt ein tetraedrisch koordiniertes Tantalzentrum. Zu diesem werden durch den Imidoliganden zwei  $\pi$ - und durch die Ylidliganden drei  $\pi$ -Bindungen ausgebildet. Auf Grund der  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Phosphorylidliganden und dem Metallzentrum ist eine deutlich sichtbare Bindungsverkürzung gegenüber einer Ta-C-Einfachbindung nachzuweisen. Eine Ta-C-Einfachbindung beträgt ungefähr 224 pm und eine Ta=C-Doppelbindung ungefähr 204 pm. Die Ta-C<sub>Ylid</sub>-Bindungen in  $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{CH=PPh}_3\}_3]$  liegen mit 206-210 pm eher im Bereich von Doppelbindungen.

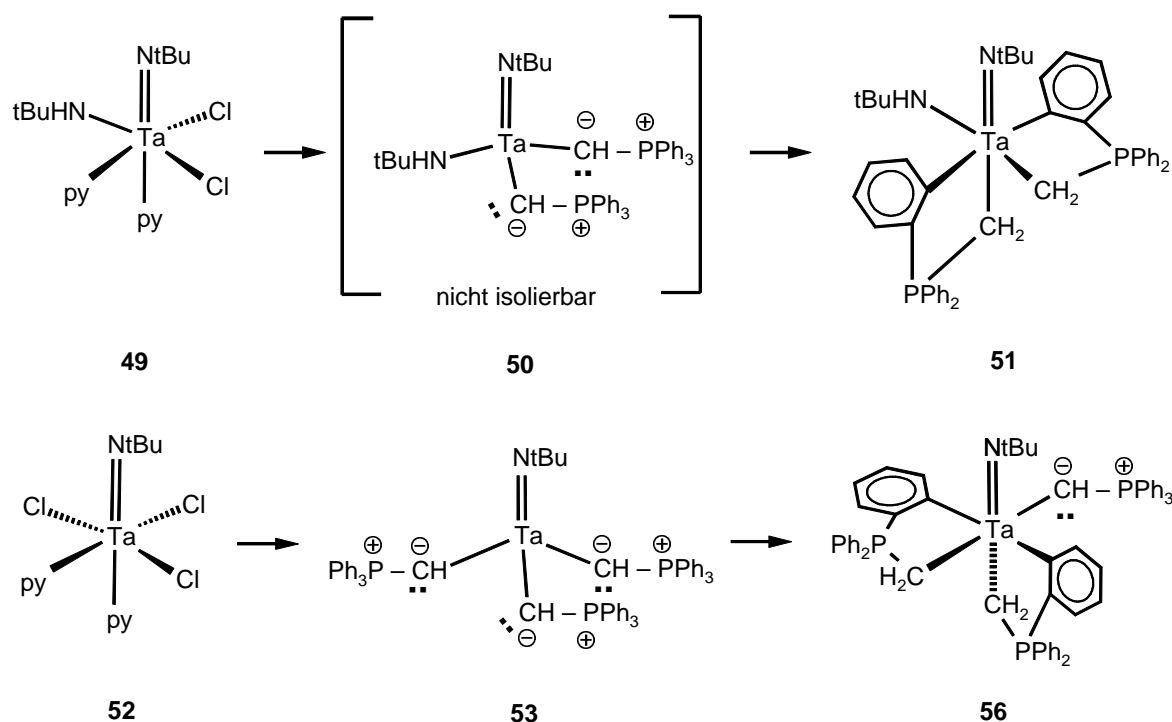
In der vorliegenden Verbindung **53** ist die Ta-N<sub>Imido</sub>-Bindung mit 178.7 bzw. 177.2 pm in **53A** und **53B** vergleichsweise lang, was auf den starken  $\pi$ -Donorcharakter der drei Phosphorylidliganden hinweist. Die Ta-N<sub>Imido</sub>-Bindungslänge entspricht damit der im vergleichbaren Trisamidokomplex  $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NMe}_2)_3]$  (177(2) pm).

$[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{CH=PPh}_3\}_3]$  **53** kann durch Erwärmen auf 60-70°C quantitativ in Verbindung **56** überführt werden. Dabei tritt durch eine Cyclometallierungsreaktion eine C-H-Aktivierung von zwei ortho-ständigen Protonen auf. Die Triebkraft der Reaktion von  $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{CH=PPh}_3\}_3]$  **53** zu **56** scheint in der Erniedrigung der Zahl der  $\pi$ -Bindungen von fünf auf drei, bei gleichzeitiger Erhöhung der Koordinationszahl von vier auf sechs zu bestehen. **53** kann als Produkt einer *kinetisch* kontrollierten Reaktion von sechs Äquivalenten **6** mit  $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3\text{py}_2]$  angesehen werden, während **56** das Produkt der *thermodynamischen* Kontrolle darstellt.

### 3.4 Vergleich der C-H-Aktivierungen an $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{CH=PPh}_3\}_3]$ und $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\{\text{CH=PPh}_3\}]$

Wie zu Beginn des Kapitels erwähnt kann der zu **53** analoge Komplex **50** nicht isoliert werden (Schema 67) [149]. **50** scheint für die entsprechende Cyclometallierungsreaktion zu **51** eine niedrigere Aktivierungsbarriere zu besitzen als die Reaktion **53** zu **56** benötigt. Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß  $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\{\text{CH=PPh}_3\}_2]$  sterisch weniger

gehindert ist als  $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}_3]$  (**53**). Die C-H-Aktivierung findet aus diesem Grund leichter statt. Dies ist an der niedrigeren Reaktionstemperatur sichtbar.



**Schema 67.** Für die Bildung von **51** und **56** wird ein analoger Verlauf angenommen.

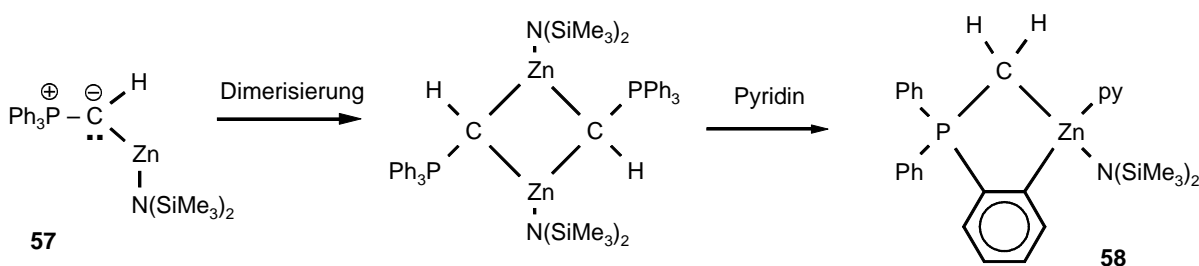
Über den unterschiedlichen elektronischen Einfluß von  $(-\text{NH}^t\text{Bu})$  und  $(-\text{CHPPh}_3)$  in **50** und **53** können nur Vermutungen angestellt werden. Vermutlich ist der Ylidligand in einem tetraedrischen Komplex der stärkere Donor, so daß das Metallzentrum besser stabilisiert wird. Der elektronische und der sterische Einfluß führen zu einer erhöhten Stabilität von **53** im Vergleich zu **50**. Beim Vergleich der Strukturen von **51** und **56** fällt auf, daß die trans zum Ylido- bzw. Amido-Liganden befindliche Ta- $\text{CH}_2$ -Bindung annähernd gleich lang ist (**51**: Ta-C = 242.9 pm, **56**: Ta-C = 243.3(9) pm). Die Ta=N<sub>Imido</sub>-Bindung im Amido-Komplex **51** (181.2 pm) ist um ca. 3 pm länger als im Ylid-Komplex **56** (177.9(7) pm). Dies spricht dafür, den Amido-Liganden, im Vergleich zum Ylidliganden, als stärkeren Donor in oktaedrischen Komplexen anzusehen.



### 3.5 Literaturbekannte Cyclometallierungen an Phosphoryliden

Aus der Literatur sind mehrere C-H-Aktivierungsreaktionen bekannt, die zu cyclometallierten Triphenyl-methylen-phosphoranen führten [59, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166].

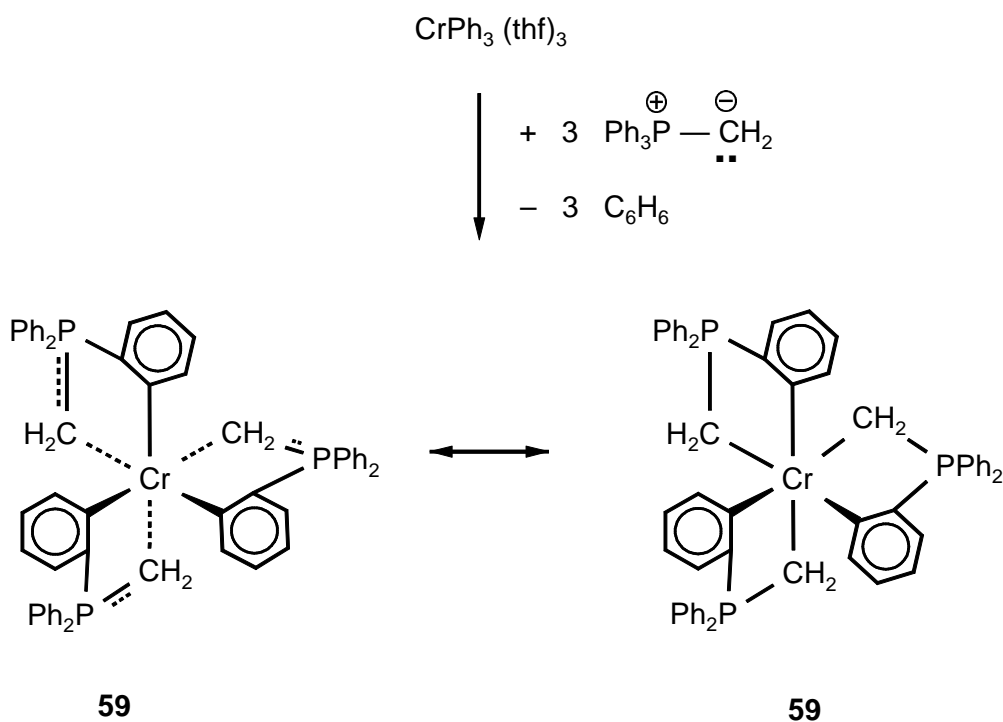
Bei einigen kann sicher davon ausgegangen werden, daß sie, wie bei den von uns untersuchten tantalsubstituierten Phosphoryliden, über die C<sub>Ylid</sub>-metallierten Verbindungen verlaufen. Einige dieser Reaktionen sollen hier exemplarisch vorgestellt werden.



**Schema 68.** Darstellung von **58** aus **57** durch *Grützmacher et al.* [157].

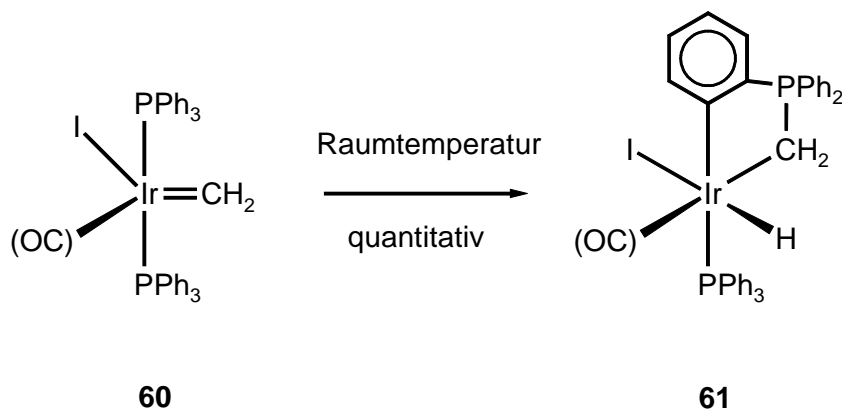
*H. Grützmacher et al.* berichteten 1998 über eine derartige Reaktion an  $[\text{Zn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{CH}=\text{PPh}_3)]$  **57** [157]. Es wurde gezeigt, daß mit  $[\text{Zn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  eine Metallierung durch Deprotonierung am C<sub>Ylid</sub>-Atom möglich ist und im ersten Schritt Verbindung **57** gebildet wird (Schema 68). Als zweiter Schritt findet eine basenkatalysierte C-H-Aktivierung statt und es wird das Zincataphosphoniaindan **58** gebildet. Im Zusammenhang mit den erhaltenen Ergebnissen wurden ebenfalls die Begriffe *kinetisches* und *thermodynamisches Produkt* gebraucht. *H. Grützmacher* bezeichnet im vorliegenden Fall **57** als kinetisches und **58** als thermodynamisches Produkt. Beide Produkte wurden strukturell charakterisiert.

1973 wurde durch *E. Kurras et al.* von einer mehrfachen Cyclometallierung an Phosphoryliden in einem Cr(III)-Komplex berichtet (Schema 69) [167]. Eine Kristallstrukturanalyse zum Beweis der vermuteten Struktur von **59** liegt nicht vor.



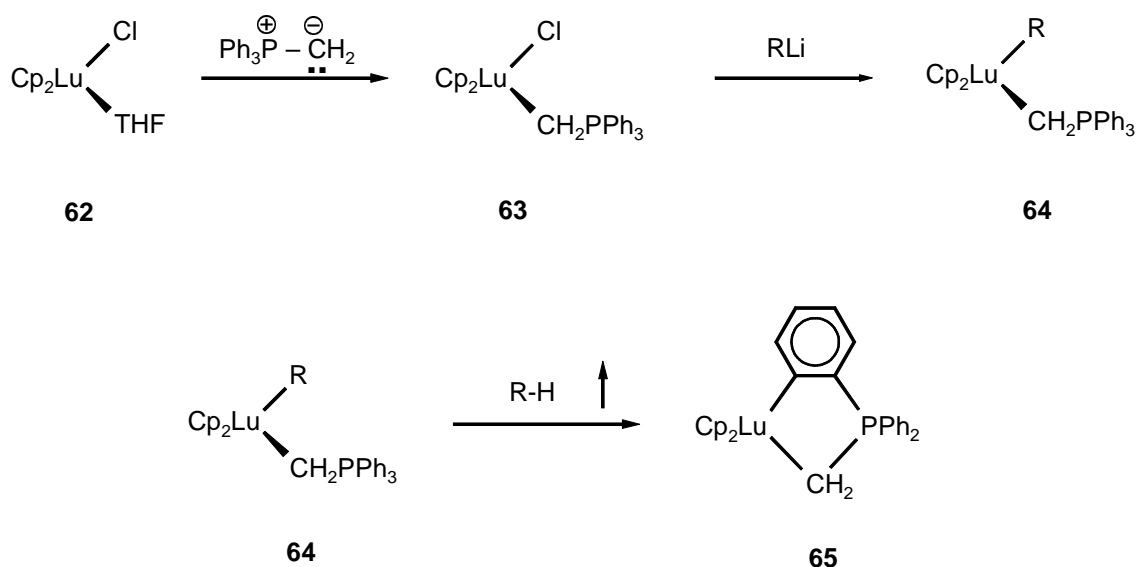
**Schema 69.** Cyclometallierung an einem Cr(III)-Komplex nach *Kurras et al.* [167].

*W. R. Roper et al.* berichteten 1984 über die Bildung des Iridiumkomplexes **61** aus **60** (Schema 70) [163]. Die Reaktion verläuft über eine 1,2-Wanderung des  $\text{PPh}_3$ -Liganden auf den Carbenliganden, an die sich eine Insertion des Metalls in eine ortho-C-H-Bindung des *in situ* gebildeten Ylidliganden anschließt. Es wird ein Iridium-Hydrido-Komplex gebildet.



**Schema 70.** Cyclometallierung an einem Iridium-Komplex nach *Roper et al.* [163].

*H. Schumann* und *F. W. Reier* faßten 1984 ihre Ergebnisse auf dem Gebiet der Synthese von Lanthanoid-Komplexen mit Phosphorylidliganden zusammen [165]. Sie berichten unter anderem über die Umsetzung von Biscyclopentadienyllutetium-Komplexen mit  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  (Schema 71).

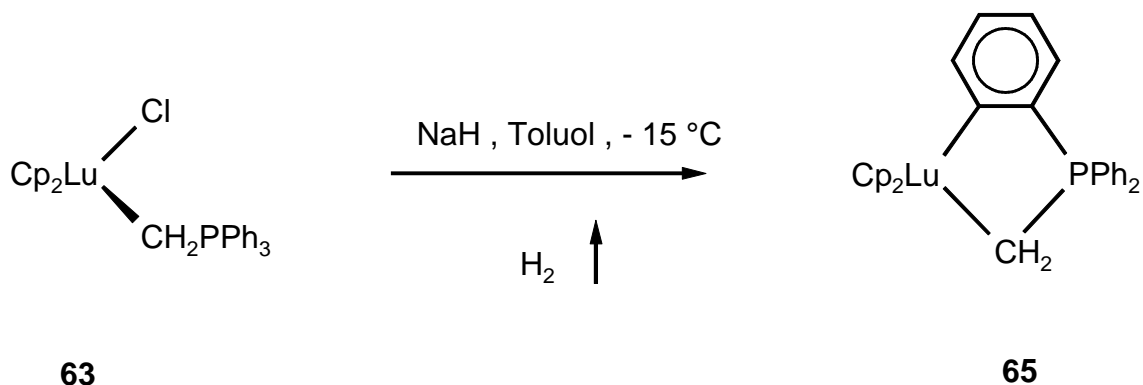


R = Methyl, n - Butyl, t - Butyl, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>

**Schema 71.** Cyclometallierungsreaktion an einem Lutetium-Komplex nach *Schumann et al.* [165].

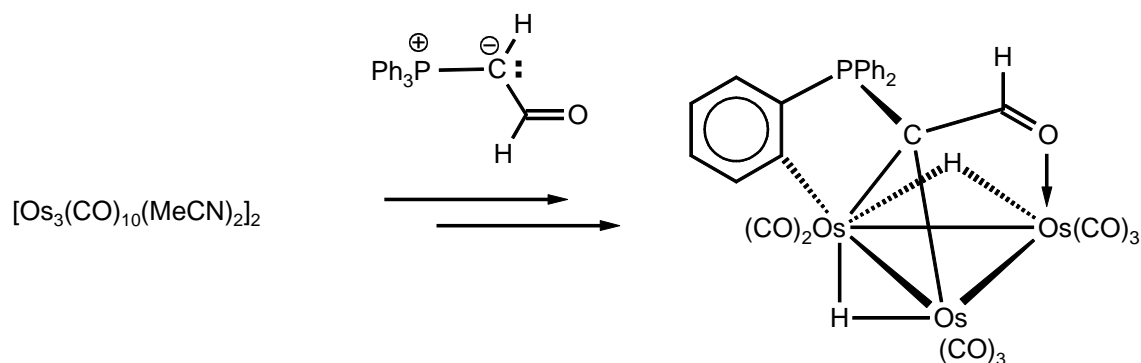
Dabei beobachten sie unabhängig von der Art des Lithiumalkyls oder der Reihenfolge der Zugabe von Ylid und Alkylolithium zu **62** eine C-H-Aktivierung an einem der drei phosphor-gebundenen Aromaten. Wenn der Substituent (R = CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>) vor der Koordination des nukleophilen Ylids in den Komplex eingeführt wurde, verläuft die Cyclometallierung zu **65** langsam bei Raumtemperatur [165].

Interessanterweise findet die Cyclometallierung auch statt, wenn **63** mit NaH in Toluol bei -15°C behandelt wird (Schema 72). Es wird erst ein Lutetiumhydrid-Komplex gebildet, der anschließend zum cyclometallierten Produkt weiterreagiert.



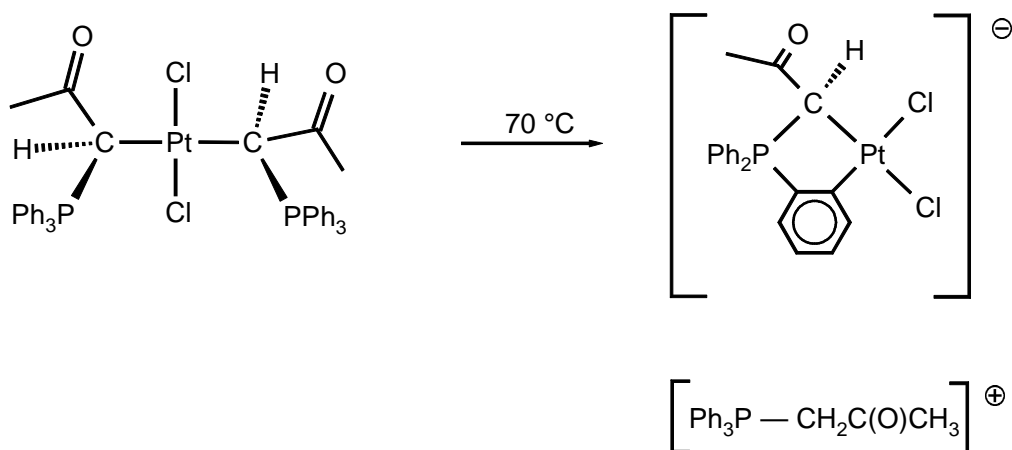
**Schema 72**

Auf Grund dieser Ergebnisse erscheint es vertretbar, bei allen vorgestellten Cyclometallierungen von einer intramolekular stattfindenden Reaktion auszugehen.



**Schema 73.** Cyclometallierungsreaktion eines stabilisierten Phosphorylids nach *Deeming et al.* [158].

Zwei weitere Beispiele von *Deeming et al.* [158] und *Facchin et al.* [159] sollen abschließend kurz vorgestellt werden (Schema 73, Schema 74).



**Schema 74.** Cyclometallierungsreaktion eines stabilisierten Phosphorylids nach *Facchin et al.* [159].

Das bemerkenswerte bei den zuletzt vorgestellten Reaktionen besteht darin, daß erstmals auch C-H-Aktivierungen, bzw. Cyclometallierungen an stabilisierten, carbonylkonjugierten Phosphoryliden nachgewiesen werden konnten.

### 3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Wie aus den oben geschilderten Beispielen hervorgeht, sind Cyclometallierungen an Ylid-liganden zwar häufig, sind mechanistisch jedoch wenig untersucht. Die Cyclometallierungen

werden sowohl an metallsubstituierten wie auch an metallkoordinierten Phosphoryliden beobachtet. Ob es sich bei den Phosphoryliden um stabilisierte oder nichtstabilisierte Ylide handelt, scheint nicht von Bedeutung zu sein. Der Charakter des Metallzentrums ist ebenfalls variabel. Die Spanne reicht von  $d^0$  {Ta(V), Lu(III)} über  $d^3$  {Cr(III)},  $d^6$  {Ir(III)} bis zu Fe( $d^8$ ) und Os( $d^8$ ). Auch entsprechende Umlagerungen an Pd(II), Sn(II) und Zn(II)-Verbindungen sind bekannt.

Das gemeinsame aller Reaktionen besteht darin, daß sich das Metallzentrum nach der Cyclometallierung, bzw. C-H-Aktivierung in einer koordinativ-günstigeren Umgebung befindet. Mit Sicherheit spielt der Chelat-Effekt des zweifach koordinierenden Ylids eine entscheidende Rolle.

Über die Mechanismen der C-H-Aktivierung mit anschließender Umlagerung ist vergleichsweise wenig bekannt. Die Umlagerung kann sowohl basenkatalysiert [157] als auch thermisch induziert erfolgen. Häufig stellt das cyclometallierte Produkt den thermodynamischen Endpunkt einer komplexen Reaktionskaskade am Metallzentrum dar. Es läßt sich für einige Reaktionen (*Kurras, Schumann*) eine Parallele zur dirigierten ortho-Metallierung von Aromaten, auf die in Kapitel 4 noch näher eingegangen wird, herstellen.

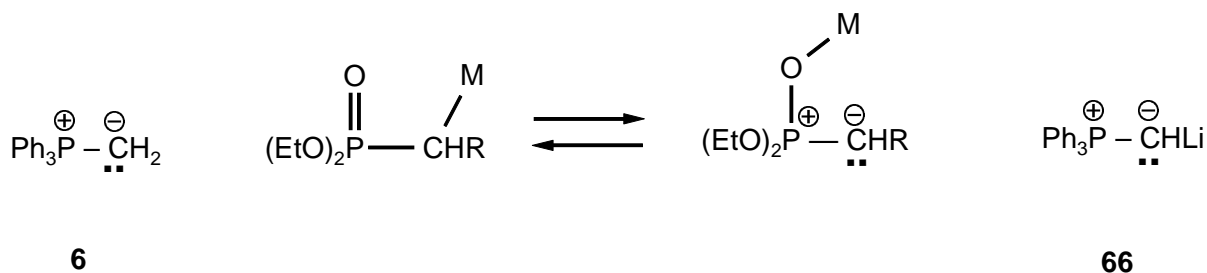
---

## 4 Untersuchungen zur Corey-Schlosser-Kontroverse über $\alpha$ -lithiierte Phosphorylide

---

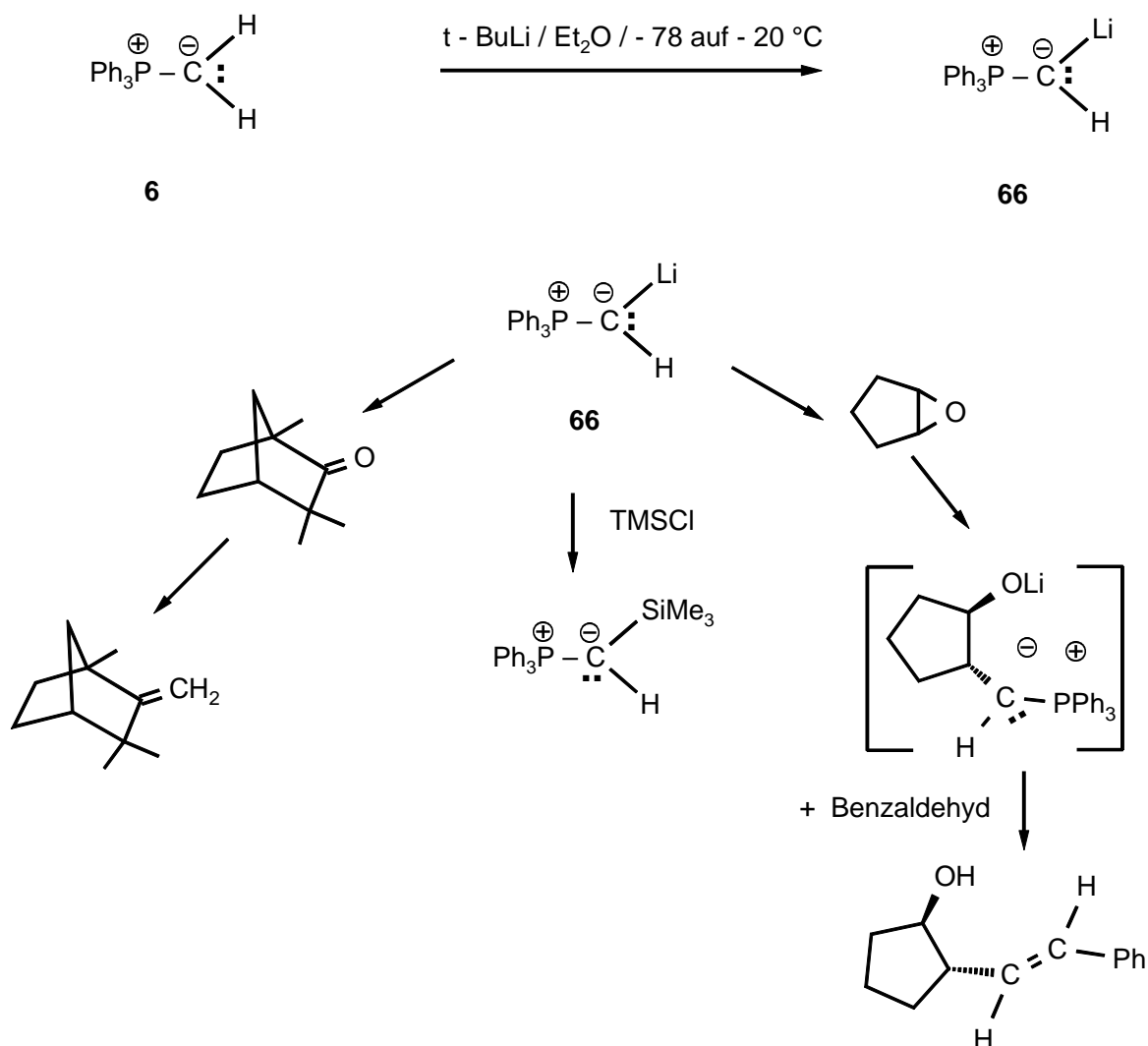
### 4.1 Einführung

Die Suche nach aktivierten Olefinierungsreagenzien auf der Basis von Phosphoryliden mündete in den 80er Jahren in einer Kontroverse zwischen *E. J. Corey* und *M. Schlosser* [168, 169, 170, 171]. Bisher war man bei der Suche nach nukleophileren Olefinierungsreagenzien als den traditionellen Wittig-Yliden auf die Wadsworth-Emmons- (bzw. Wittig-Horner) Reagenzien angewiesen (Schema 75), versprach sich jedoch von Reagenzien der Form  $R_3P=CRLi$  eine erhöhte Reaktivität.



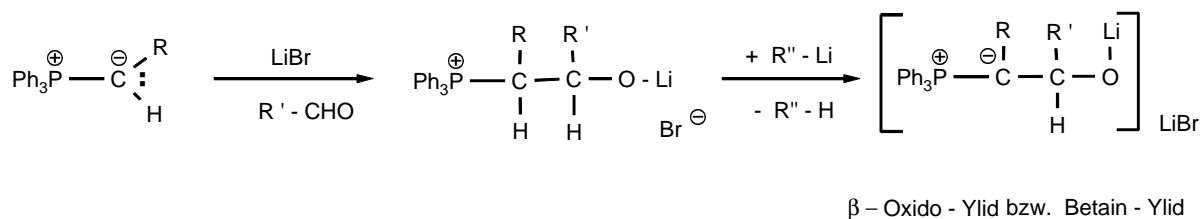
**Schema 75**

Anfang der 80er Jahre veröffentlichte *E. J. Corey* eine Arbeit, in der er die Synthese von **66** durch die Deprotonierung von **6** mit Hilfe von verschiedenen Alkylolithiumverbindungen vorstellte. Er versuchte, die Existenz des gebildeten Reagenzes durch verschiedene Abfangreaktionen nachzuweisen (Schema 76) [168].



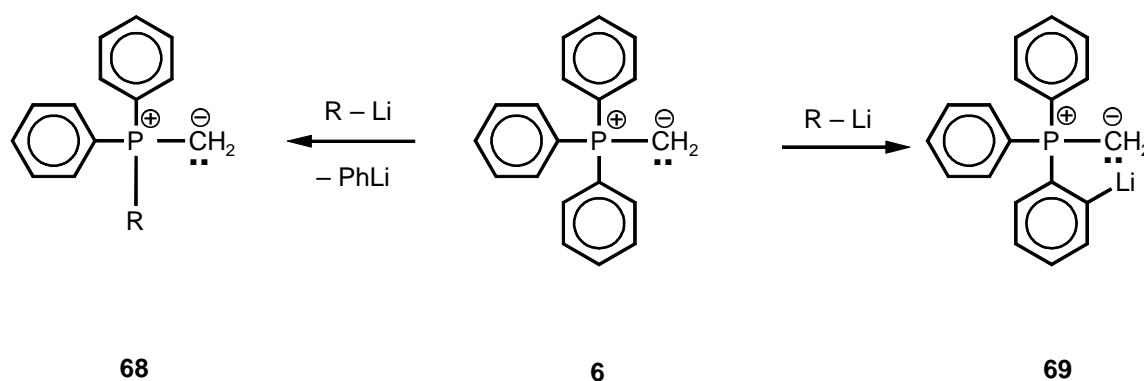
**Schema 76.** Abfangreaktionen die das Vorliegen von **66** beweisen sollten (nach *Corey et al.*)[168].

Als Reaktion auf die Publikation von *E. J. Corey* [168] veröffentlichte *M. Schlosser* eine Reihe von Arbeiten, in denen er diese Ergebnisse bzw. deren Interpretation anzweifelte. Er verwies dabei unter anderem auf seine Ergebnisse mit  $\beta$ -Oxido-Yliden (Schema 77), die den  $\alpha$ -lithiierten Yliden in synthetischer Hinsicht zumindest gleichwertig wären und daher deren Verwendung überflüssig machen würden [170, 171, 172].



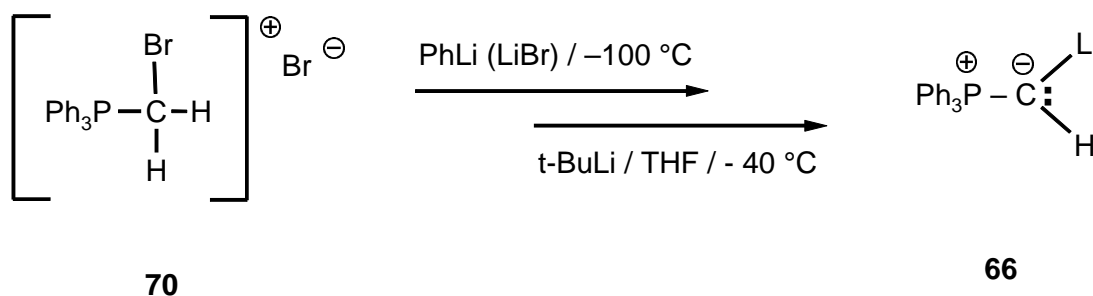
**Schema 77.** Allgemeine Route zu  $\beta$ -Oxido-Yliden.

*Schlosser's* Ergebnissen zufolge reagiert  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  mit Lithiumalkylen fast ausschließlich unter ortho-Metallierung zu **69** (Schema 78). Zu einem gewissen Teil findet ebenfalls ein Substituentenaustausch am Phosphor (**6** zu **68**) statt [173, 174].



**Schema 78.** Ergebnisse von *Schlosser* zur Reaktion von Alkyllithiumverbindungen mit **6**.

*Schlosser* untermauerte seine Interpretationen sowohl mit der NMR-spektroskopischen Charakterisierung von **69** wie auch durch Abfangreaktionen mit Alkylierungs- und Deuterierungsreagenzien. Es gelang ihm,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHLi}$  (**66**) auf einem unabhängigen Weg durch Metall-/Halogenaustausch an  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHBr}$  herzustellen (Schema 79) und ebenfalls NMR-spektroskopisch zu identifizieren.



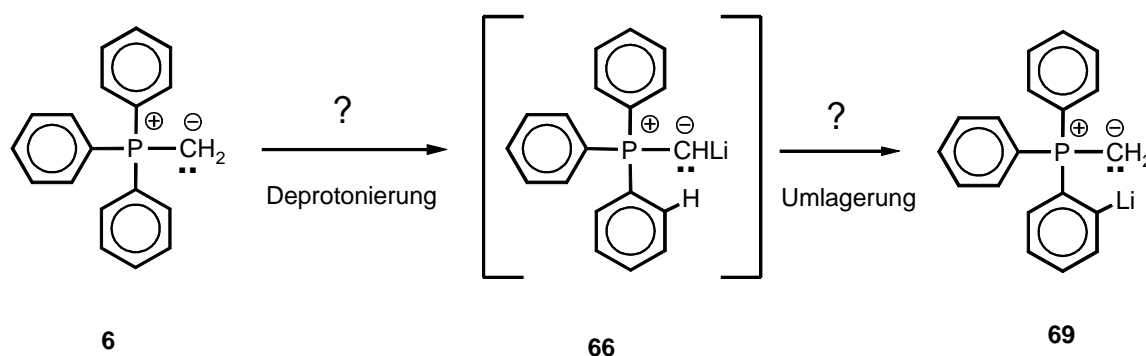
**Schema 79.** Nach vorheriger Deprotonierung von **70** bildet sich **66** durch Brom-Lithium-Austausch.

Die von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHLi}$  und **69** erhaltenen, nicht identischen Kernresonanzspektren sprechen für zwei unterschiedliche stabile Lithiumorganyle. Es entsteht nach den spektroskopischen Untersuchungen *M. Schlossers* durch eine Zugabe von  $\text{t-BuLi}$  zu  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  nicht das von *E. J. Corey* postulierte  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHLi}$  **66**, sondern das orthometallierte  $\text{Ph}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Li})\text{P}=\text{CH}_2$  **69**. Wie ließen sich dann jedoch die Abfangreaktionen *Corey's* erklären? Die Streitfrage *Wer?* und *In welchem Ausmaß?* mit der Interpretation seiner Ergebnisse Recht hatte, - *Corey* mit



den Abfangreaktionen oder *Schlosser* mit den NMR-spektroskopischen Untersuchungen - war bis zum Beginn der vorliegenden Arbeit weiterhin offen und ungeklärt [34, 129].

Das Problem besteht darin, daß nicht klar unterschieden werden konnte, ob die Lithiumalkyle primär in ortho-Position am Arylring angreifen oder ob im ersten Schritt einer komplexen Reaktionskaskade doch eine Deprotonierung am C<sub>Ylid</sub>-Atom mit einer anschließenden Umlagerung inklusive H-Shift stattfindet (Schema 80).



**Schema 80.** Die Möglichkeit einer Umlagerung ist bisher noch nicht ausgeschlossen worden.

Nach der Schlosser-Hypothese soll die ortho-Lithiierung zwangsläufig die Folge eines direkten Angriffs eines Lithiumalkyls mit anschließender Deprotonierung sein. Wie aber aus den Untersuchungen zu Beginn dieses Kapitels zu C-H-Aktivierungen und Cyclometallierungen an metallsubstituierten Phosphoryliden  $\text{R}_3\text{P}=\text{CR}'\text{M}$  hervorgeht, ist das *nicht* zwingend notwendig.

Ebenso ist *im ersten Schritt* einer kinetisch kontrollierten Reaktion eine Deprotonierung am C<sub>Ylid</sub>-Atom zu  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHLi}$  (**66**) möglich. Dies stünde im Einklang mit der Corey-Hypothese der  $\alpha$ -Metallierung von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  **6**. Anschließend ist eine Umlagerung zu  $\text{Ph}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{Li})\text{P}=\text{CH}_2$  **69**, dem thermodynamisch-kontrollierten Reaktionsprodukt, denkbar. Die Untersuchungen und NMR-spektroskopischen Experimente von *Schlosser* schließen diese Möglichkeit nicht explizit aus.

Um den Corey-Schlosser-Streit hinsichtlich der Zugänglichkeit von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHLi}$  aus  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  durch Deprotonierung mit Lithiumorganylen aufzuklären, mußten also Experimente gefunden werden, die eine zweifelsfreie Interpretation der erhaltenen Ergebnisse ermöglichen würden.

## 4.2 Diskussion der Problemlösungsansätze

Aus den Ergebnissen von *Schlosser* kann man die Unzulänglichkeit von Abfangreaktionen an **69** ableiten [170]. Mit Alkylhalogeniden R-X oder D<sup>+</sup>-Spendern wird die Produktverteilung schnell unübersichtlich. Die gebildeten Phosphoniumsalze lassen sich, wie auch die durch Deprotonierung erhältlichen Ylide, praktisch nicht voneinander trennen. Die Produktverteilung ist zudem schlecht reproduzierbar. Abfangreaktionen, in denen spektroskopische Sonden (z.B. Deuterium) in das Molekül eingeführt werden, eignen sich daher nur bedingt zur Klärung der Reaktionen von Lithiumalkylen mit Phosphoryliden.

## 4.3 Aufgabenstellung

Es sollte nach spektroskopischen Möglichkeiten gesucht werden, um den *Verlauf* der Reaktion von Alkylolithiumverbindungen mit Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> verfolgen und interpretieren zu können. Zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes bot sich speziell die Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie an. Zunächst sollten die spektroskopischen Ergebnisse von *Schlosser* bei der Charakterisierung von **69** nachvollzogen und vervollständigt werden. Anschließend war geplant, die Ylide Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)H (**5**) und Ph<sub>3</sub>P=CHMe (**79**) mit t-BuLi umzusetzen, um daraus Rückschlüsse auf die Anwendungsbreite der Reaktion ziehen zu können.

Es sollte letztendlich auch die Frage geklärt werden, ob die Deprotonierung vielleicht doch selektiv am C<sub>Ylid</sub>-Atom erfolgt und anschließend die Umlagerung zum orthometallierten Ylid **69** stattfindet bzw. ob ein Gleichgewicht zwischen **66** und **69** vorliegt.

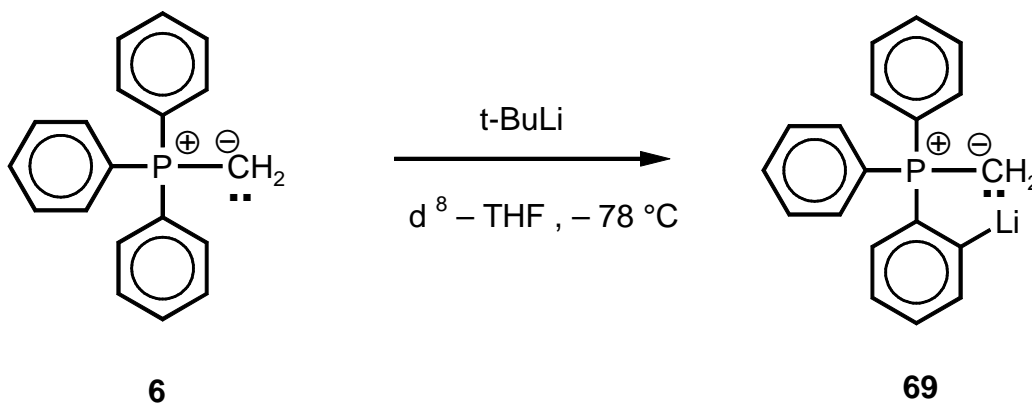
## 4.4 Die Reaktion verschiedener Phosphorylide mit t-BuLi

### 4.4.1 Die Reaktion von Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> mit t-BuLi

Als Base wurde t-BuLi gewählt, da es die höchste Basizität der kommerziell erhältlichen Alkylolithiumverbindungen besitzt und gleichzeitig die geringste Nukleophilie. Dadurch sollten die schon oben erwähnten Substituenten-Austauschreaktionen am Phosphor vermieden werden [173, 174, 170].

Das Ylid **6** wird bei Raumtemperatur in deuteriertem THF gelöst, anschließend auf -78°C abgekühlt und für 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Die 1.6 molare t-BuLi/Hexan-

Lösung (1.1 Äquivalente) wird anschließend langsam zugetropft. Die vorher gelbe Lösung färbt sich sofort rot. Bevor die Lösung in ein vorgekühltes NMR-Röhrchen überführt werden kann, wurde durch mehrmaliges Evakuieren versucht das entstandene Butan sowie das Hexan, aus der Lösung zu entfernen. Die aufgenommenen NMR-Spektren belegen zweifelsfrei die annähernd quantitative Bildung von **69** aus **6** (Schema 81).



**Schema 81.** Durch Deprotonierung von **6** mit t-BuLi bildet sich **69**.

Für die Erfassung von NMR-Signalen lithierter Kohlenstoffatome sind Temperaturen zwischen  $-50^\circ\text{C}$  und  $-100^\circ\text{C}$  notwendig, damit gerichtete, skalare C-Li-Bindungen vorliegen. Nur dann werden schmale Signale mit einer befriedigenden Linienbreite erreicht [175]. Die Verbindung **69** wurde deshalb bei 173 K vermessen.

Die  $^7\text{Li}$ -Verschiebung liegt für **69** bei 4.1 ppm. Laut Literaturangaben spricht diese Verschiebung (vgl. n-BuLi = 1.5 ppm,  $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5) = -8.6$  ppm) sowie das Auftreten skalarer  $^1\text{J}(\text{C-Li})$  Kopplungen (nur im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtbar) für einen außerordentlich hohen Kovalenzanteil in der C-Li-Bindung [144, 175]. Das  $^7\text{Li}$ -NMR-Signal für **69** ist eines der am weitesten tieffeldverschobenen  $^7\text{Li}$ -NMR-Signale für Organolithiumverbindungen, das bekannt ist [176] und weist damit auf eine außergewöhnliche chemische Umgebung des Lithiums hin. Ähnliche Verschiebungen werden nur in Verbindungen gefunden in denen durch den Ringstromeffekt von Aromaten und die Ausbildung von Lithio-Metallacyclen besondere elektronische Bedingungen vorliegen.

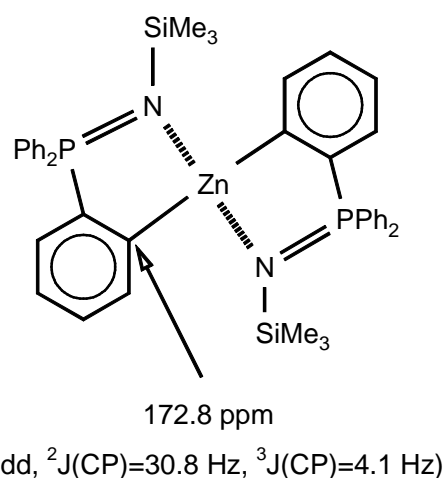
Das Vorliegen von solvensseparierten Ionenpaaren kann für **69** auf Grund der  $^7\text{Li}$ -NMR-Verschiebung ausgeschlossen werden. Das Vorliegen von Dimeren kann auf Grund des im  $^{13}\text{C}$ -NMR beobachteten  $^{13}\text{C-}^7\text{Li}$  Kopplungsmusters ebenfalls ausgeschlossen werden, da nur ein Dublett von Quartetts durch die Kopplung zu einem  $^7\text{Li}$ -Kern auftritt. Interessanterweise entspricht die chemische Verschiebung des metallierten  $\text{C}_{\text{aryl}}$ -Atoms ( $^{13}\text{C}$ -NMR: 211.3 ppm,

$^1J(\text{CLi})=26\text{ Hz}$ ) in **69** ziemlich genau den in Verbindung **56**  $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{(\text{CH}_2\text{-PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\}_2(\text{CH}=\text{PPh}_3)]$  gemessenen Werten für die tantalgebundenen ortho- $\text{C}_{\text{aryl}}$ -Atome (213.1 / 214.7 ppm). Die  $^{13}\text{C}$ - $^7\text{Li}$  Kopplungskonstante von **69** (26 Hz) entspricht in etwa dem bei  $\text{PhLi}$  ( $^6\text{Li}$ -markiert) bestimmten Wert (8 Hz), wenn man den durch das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma^7\text{Li} / \gamma^6\text{Li}$  entstehenden Umrechnungsfaktor von 2.64 zwischen  $^{13}\text{C}$ - $^6\text{Li}$  und  $^{13}\text{C}$ - $^7\text{Li}$  Kopplungskonstanten berücksichtigt [176].

Bei 173 K ist das Aufspaltungsmuster zum partiell überlagerten Dublett von Quartetts für das lithiierte  $\text{C}_{\text{aryl}}$ -Atom in **69**, auf Grund der Kopplungen zu den Kernen  $^{31}\text{P}$  ( $I=1/2$ ) und  $^7\text{Li}$  ( $I=3/2$ ) sehr gut zu beobachten (Abb. 22).

Das Signal der  $\text{CH}_2$ -Gruppe von **69** ist bei 173 K nicht nur zum erwarteten Dublett durch die  $^1J(\text{PC})$ -Kopplung) aufgespalten (Abb. 23) sondern zu einem Doppeldublett.

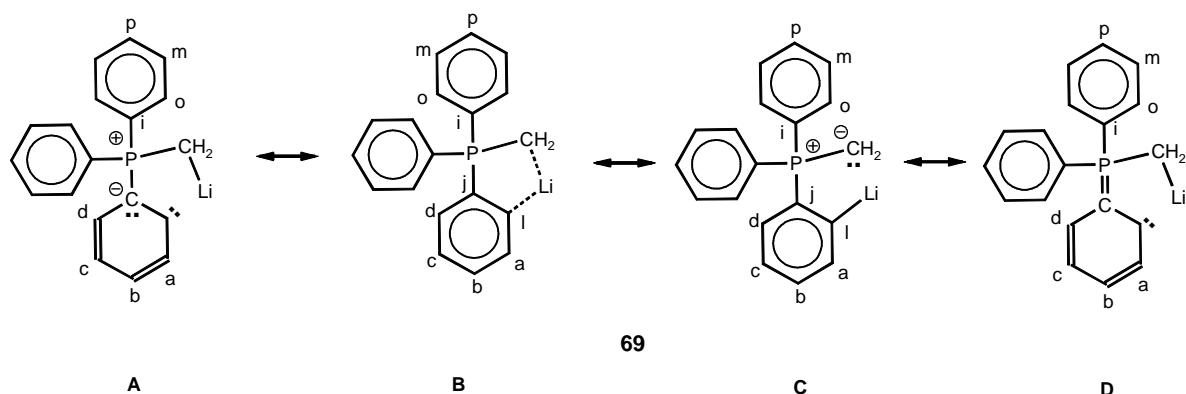
In einer Veröffentlichung von *Bertrand* und *Stalke* wurde berichtet, daß im Metallacyclus  $[\text{Zn}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2]$  (siehe nebenstehende Abbildung) am metallierten Kohlenstoffatom sowohl eine  $^2J(\text{CP})$ - als auch eine  $^3J(\text{CP})$ -Kopplung auftritt [177].



Die Struktur von **69** kann also daher wahrscheinlich als Lithio-Metallacyclus formuliert werden und ist deshalb mit den weiter oben vorgestellten, literaturbekannten, cyclometallierten Komplexen **59-65** grundsätzlich vergleichbar.

Drei mögliche mesomere Grenzformen für **69** sind in Schema 82 abgebildet. Die für **69** ermittelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 20 im Vergleich zu den von *Schlosser* bestimmten aufgeführt. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten zeigen durch einen Vergleich der Kopplungskonstanten  $^xJ(\text{CP})$ , daß die mesomere Grenzform A ein erhebliches Gewicht bei der Bindungsbeschreibung in **69** besitzt (Schema 82). Die  $^1J(\text{CP})$ -Kopplung des  $\text{C}_j$ -Atoms (116.9 Hz) entspricht eher der  $^1J(\text{CP})$ -Kopplung eines ylidischen Kohlenstoffatom als der  $^1J(\text{CP})$ -Kopplung der beiden Atome  $\text{C}_i$  (67.6 Hz). Ebenso betragen die  $^2J(\text{CP})$ -Kopplungen der  $\text{C}_o$ -Atome (8.7 Hz) nur ein Drittel der  $^2J(\text{CP})$ -Kopplung zu Atom  $\text{C}_i$  (26(1) Hz).

Aus der Kopplungskonstante  $^1J(\text{CP})$  für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe (49(1) Hz) können keine besonderen Rückschlüsse auf die Struktur von **69** gezogen werden.

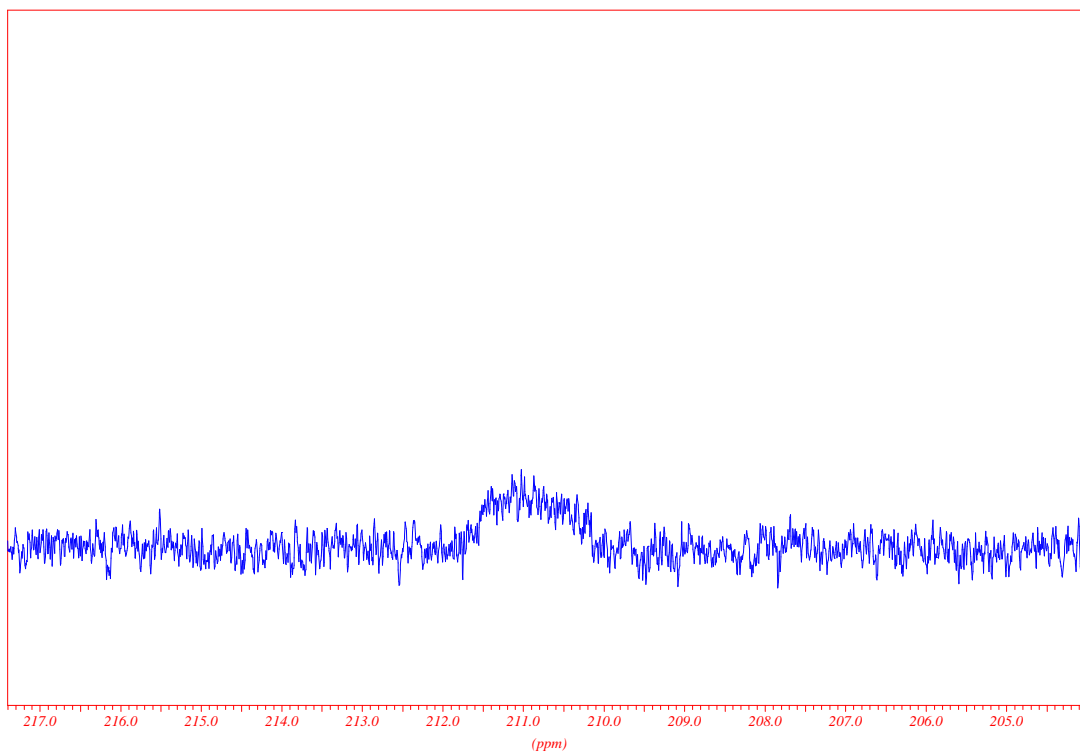
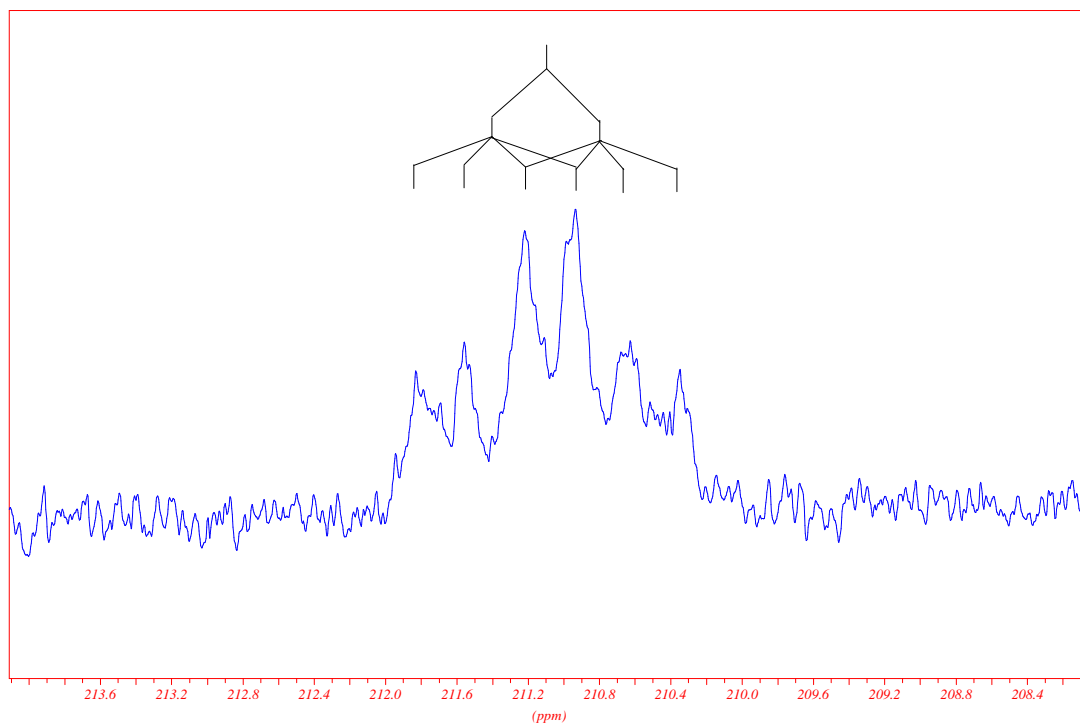


**Schema 82.** Vier mögliche mesomere Grenzformen für **69**.

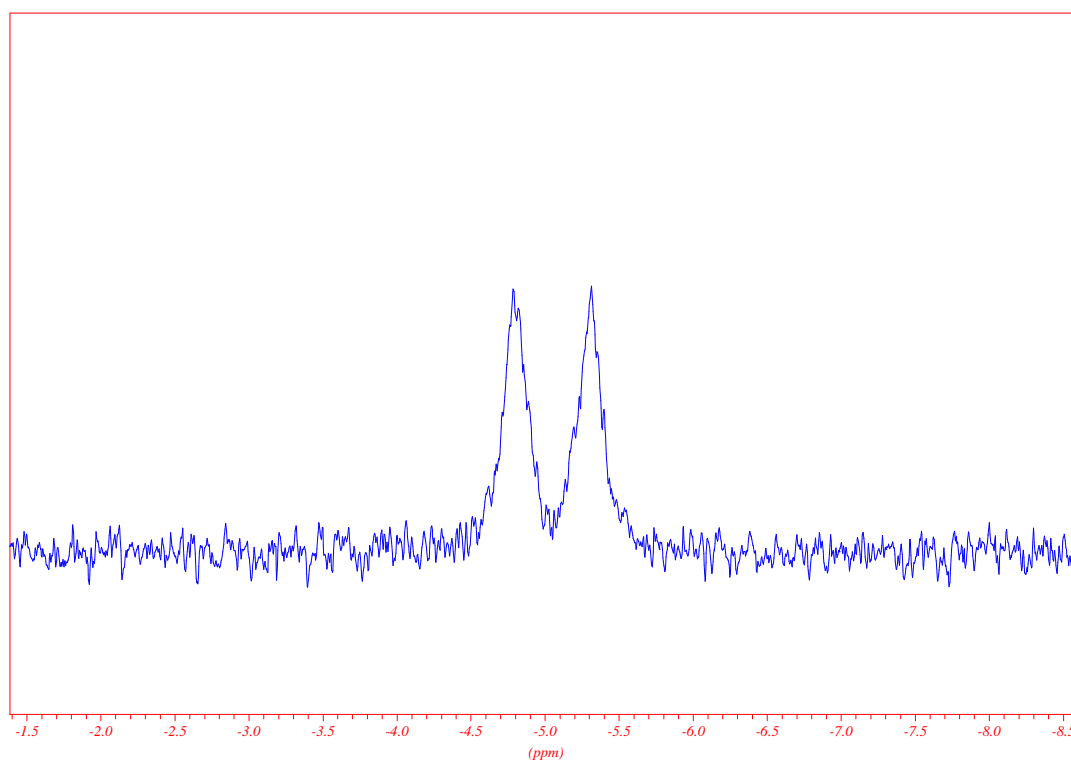
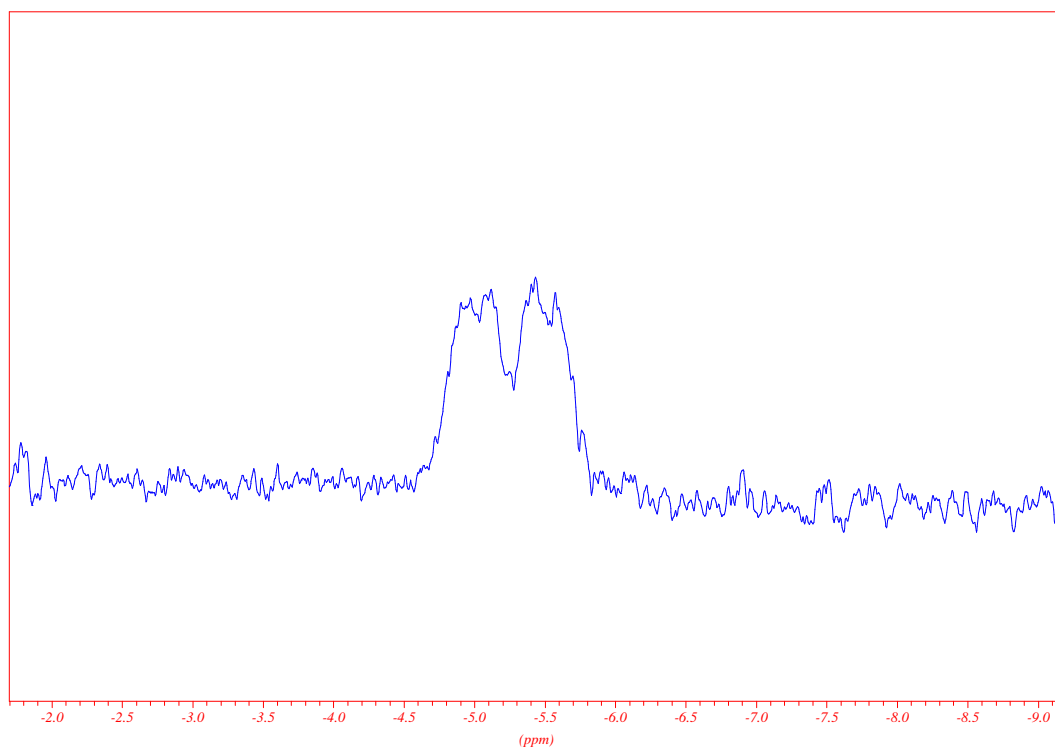
Atom	Wert (ppm) <sup>(a)</sup>	Schlosser <sup>(b)</sup>	Kopplungskonstante (Hz) <sup>(a)</sup>	Schlosser <sup>(b)</sup>
<b>l</b>	211.3 (quart. C)	/	<sup>1</sup> J(C <sup>7</sup> Li) 26(1)	/
			<sup>2</sup> J(CP) 60(2)	/
<b>a</b>	142.3	142.6	<sup>3</sup> J(CP) 30.8	30.8
<b>j</b>	140.8 (quart. C)	141.1	<sup>1</sup> J(CP) 116.9	116.7
<b>i</b>	138.5 (quart. C)	138.7	<sup>1</sup> J(CP) 67.6	67
<b>o</b>	132.7	133.1	<sup>2</sup> J(CP) 8.7	8.3
<b>c</b>	131.7	131.4	<sup>3</sup> J(CP) 25.6	25.3
<b>p</b>	130.2	130.4	<sup>4</sup> J(CP) 2	/
<b>m</b>	128.5	128.7	<sup>3</sup> J(CP) 10.1	10.3
<b>b</b>	126	126.3	<sup>4</sup> J(CP) 4.3	4.1
<b>d</b>	121.9	122.3	<sup>2</sup> J(CP) 13.7	13.8
<b>CH<sub>2</sub></b>	-5.1	-4.6	<sup>1</sup> J(CP) 49(1)	51.6
			<sup>1</sup> J(CH) 135(6)	133
<sup>7</sup> Li	4.1	/		
<sup>31</sup> P	31.8 (173 K) 27.8 (233 K)	/		
		27.2 (233 K)		

**Tabelle 20.** Zusammenstellung der für **69** ermittelten <sup>13</sup>C-NMR-Signale. Die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Werte <sup>(a)</sup> sind denen von Schlosser *et al.* ermittelten <sup>(b)</sup> gegenübergestellt. Die Zuordnung der Signale erfolgte nach Schlosser *et al.* [171] (siehe Schema 82). <sup>(a)</sup> (<sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz, <sup>31</sup>P-NMR: 162.0 MHz, <sup>7</sup>Li-NMR: 155.04 MHz, 173 K, THF-d<sup>8</sup>); <sup>(b)</sup> (75.5 MHz, 233 K, THF-d<sup>8</sup>).

Die außergewöhnliche Verschiebung des <sup>7</sup>Li-NMR-Signals auf 4.1 ppm deutet neben den Kopplungskonstanten <sup>x</sup>J(CP) ebenfalls auf eine ungewöhnliche chemische Umgebung für das Lithiumatom in **69** hin, so daß spektroskopisch mehrere Argumente für einen starken Anteil der mesomeren Grenzform A am elektronischen Grundzustand von **69** sprechen.

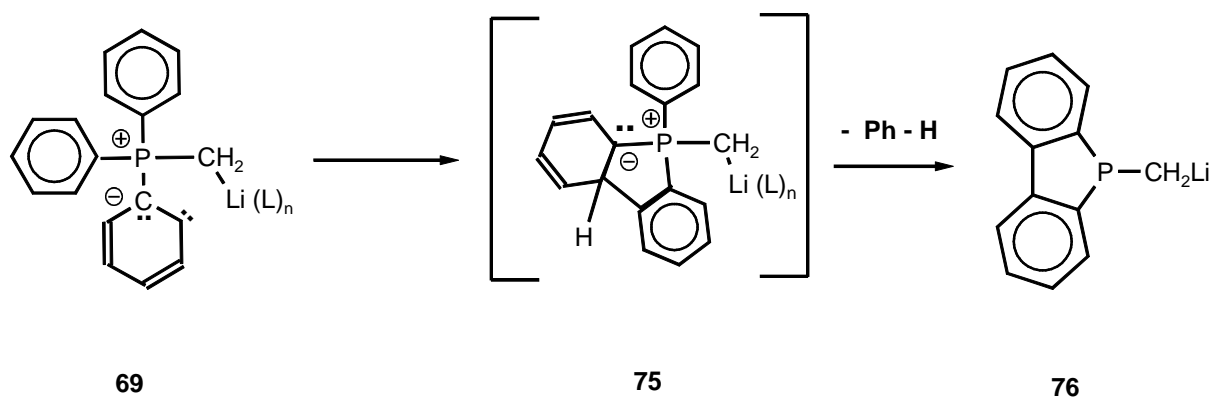


**Abb. 22.** Abgebildet ist ein Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **69** bei 173 K (oberes Bild) und 213 K (unteres Bild) in  $d^8$ -THF. Gezeigt wird das Signal für Kohlenstoffatom  $\text{C}_1$  (vgl. Schema 82). Das C-Atom zeigt Kopplungen zu einem  $^{31}\text{P}$ - und einem  $^7\text{Li}$ -Kern und ist daher zu einem teilweise überlagerten Dublett von Quartetts aufgespalten.



**Abb. 23.** Abgebildet ist ein Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **69** bei 173 K (oberes Bild) bzw. 213 K (unters Bild) in THF. Gezeigt werden die Signale für das  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom (Schema 82).

Das orthometallierte Ylid **69** ist bis ungefähr  $-15^{\circ}\text{C}$  in THF stabil. Anschließend wandelt es sich langsam, unter partieller Zersetzung, in das schon von Schlosser beschriebene **76** um (Schema 83) [171].



**Schema 83.** Modifizierter Zersetzungsmechanismus für **69** auf Grundlage der Ergebnisse *Schlossers*. Bei HMPT-Zusatz kann die Zwischenstufe stabilisiert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden [171].

Die Bildung des Endproduktes **76** bei der Zersetzung von **69** bei Raumtemperatur ist ebenfalls ein sicherer Hinweis darauf, daß die zuerst etwas willkürlich anmutende mesomere Grenzform A in Schema 82 von erheblichem Gewicht bei der Strukturbeschreibung von **69** ist. Das durch das ylidische C in  $\alpha$ -Stellung stabilisierte Singulett-Carben addiert sich bei Raumtemperatur sehr langsam ( $>50$  h) an einen der benachbarten Aromaten. Das von *Schlosser* NMR-spektroskopisch nachgewiesene Intermediat stabilisiert sich in der Folge unter Benzol-Eliminierung zu **76**. Der Ablauf dieser Reaktion läßt sich nur befriedigend mit dem Vorliegen eines partiell Carben-Charakter besitzenden **69** erklären. Beim Zusatz von HMPT beschleunigt sich der Ablauf der Reaktion und es gelingt, die jetzt stabile Zwischenstufe **75** NMR-analytisch zu erfassen [171]. Durch die Koordination des HMPT mit dem Lithium wird das Singulett Carben aktiviert und reagiert mit einer der benachbarten Phenylgruppen unter C-C-Bindungsknüpfung.

### Fazit

Es gelang, den spektroskopischen Daten von *Schlosser et al.* den Wert der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung des metallierten Arylkohlenstoffes hinzuzufügen, die NMR-Daten dadurch zu komplettieren und eine neue Interpretation der elektronischen Struktur von **69** und dem



Ablauf der in Schema 83 gezeigten Zersetzungsreaktion vorzunehmen. Sowohl die Zersetzungsreaktion als auch die NMR-Daten rechtfertigen die Beschreibung von **69** als ein durch ein Carbanion stabilisiertes Singulett-Carben (vgl. die in Schema 82 gezeigte mesomere Grenzform A).

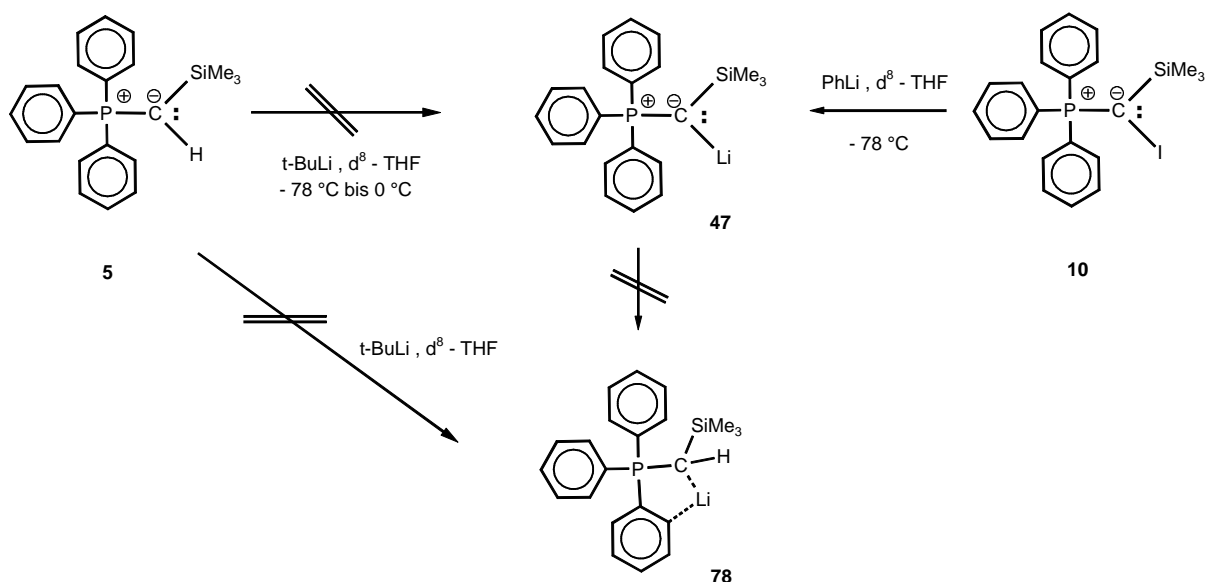
Es stellte sich jedoch die Frage nach der Reaktivität von weiteren, jetzt jedoch am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom substituierten, Yliden. Stellt diese Deprotonierung in ortho-Position eine auf alle Triphenyl-methylen-phosphorane anwendbare Reaktion dar? Erfolgt die Metallierung notwendigerweise direkt am Aromaten?

Es wurden die Ylide  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  **5** und  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHMe}$  **79** für die Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von  $t\text{-BuLi}$  mit Triphenyl-methylen-phosphoranen ausgewählt. Die Hoffnung bestand darin, daß - falls eine Deprotonierung nach Corey am  $\alpha$ -C-Atom stattfinden würde - das gebildete  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  (**47**) durch den Trimethylsilyl-Einfluß stabilisiert werden sollte und die vermutete Weiterreaktion zum orthometallierten **78** *nicht* stattfinden würde (Schema 84). Aus Untersuchungen, die in Kapitel 2 des Teils B beschrieben sind, war bekannt, daß **47** unterhalb von  $10^\circ\text{C}$  eine stabile Verbindung ist.

#### 4.4.2 Die Reaktion von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ (**5**) mit $t\text{-BuLi}$

Die Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  mit  $t\text{-BuLi}$  in THF- $d^8$  führt weder zu einem  $\alpha$ -deprotonierten noch zu einem orthometallierten Phosphorylid. Es kann NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, daß zwischen  $-78^\circ\text{C}$  und  $0^\circ\text{C}$  keinerlei Reaktion zwischen dem Phosphorylid und der Alkylolithiumverbindung stattfindet (Schema 84).

Das aus  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  und  $\text{PhLi}$  generierbare **47** wandelt sich nicht zu **78** um oder steht mit diesem im Gleichgewicht. Diese Aussage ist durch NMR-Untersuchungen zwischen  $-78^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur abgesichert. Die Diskussion der spektroskopischen Details von **47** erfolgte bereits in Teil B - Kapitel 2.

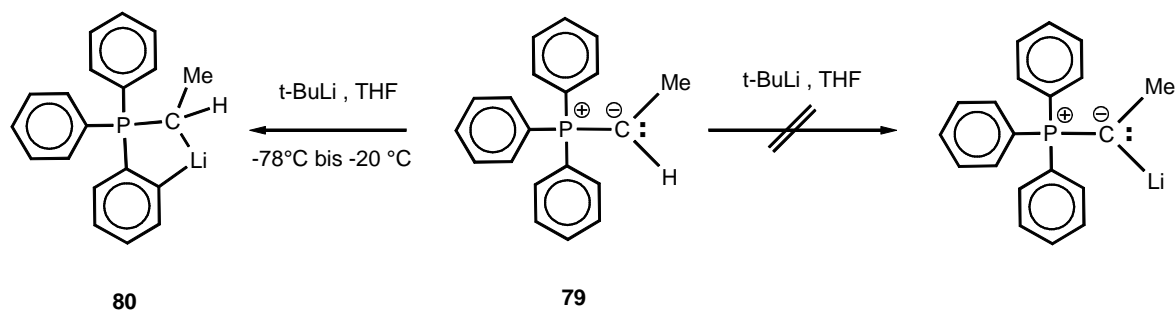


**Schema 84.** Verbindung **47** ist nur durch Iod-Lithium-Austausch aber nicht durch Deprotonierung erhältlich.

Eine intramolekulare Umlagerung könnte bei  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  (**47**) durch den anionstabilisierenden Effekt der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe unterdrückt werden, so daß daraus keine allgemeinen Rückschlüsse auf das Corey-Schlosser-System **66/69** abgeleitet werden können.

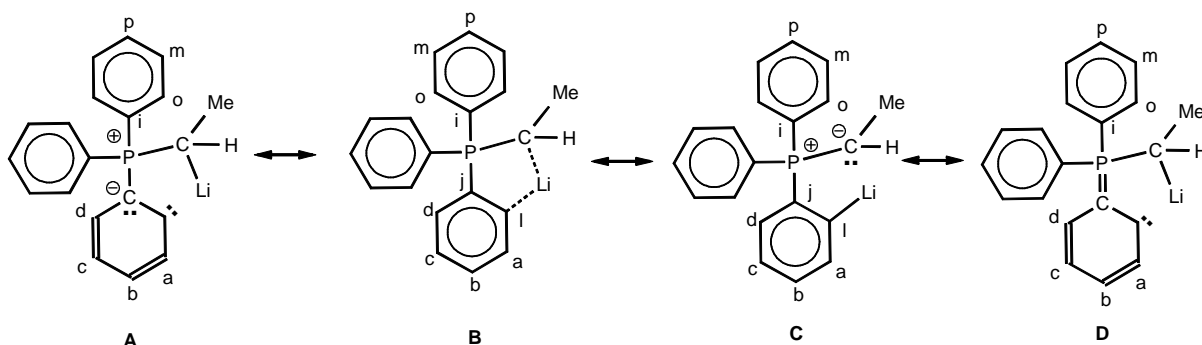
#### 4.4.3 Die Reaktion von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{Me})\text{H}$ mit *t*-BuLi

Um eventuell stabilisierende Einflüsse durch einen  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten ausschließen zu können, wurde das Triphenyl-ethyliden-phosphoran **79** in die Untersuchungen einbezogen. Die Reaktion von **79** mit *t*-BuLi führt zur ortho-metallierten Spezies **80** (Schema 85).



**Schema 85.** Die Deprotonierung von **79** mit *t*-BuLi führt selektiv zu **80**.

Jedoch findet die Reaktion von **79** zu **80** nicht schon bei  $-78^{\circ}\text{C}$  statt wie bei  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ . Für die Reaktion bedarf es eines mehrmaligen, kurzen Erwärmens der Reaktionsmischung von  $-78^{\circ}\text{C}$  auf  $-20^{\circ}\text{C}$ . Dies ist am Farbumschlag der Lösung von Orange nach Rot sichtbar und im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum durch das Verschwinden des Eduktsignals bei 15.9 ppm und Erscheinen des Produktsignals bei 24.0 ppm nachweisbar. Die Reaktion ist wie schon bei der Umsetzung von **6** zu **69** selektiv und vollständig. Es wird die orthometallierte Verbindung **80** gebildet, deren drei wichtigsten mesomeren Grenzformen in Schema 86 abgebildet sind.



**Schema 86.** Drei mögliche mesomere Grenzformen für **80**.

	$\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Li}$ (69) <sup>(a)</sup>			$\text{MeHC}=\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Li}$ (80) <sup>(b)</sup>		
Atom	Wert (ppm)	J ( <sup>13</sup> C-X) (Hz)		Wert (ppm)	J ( <sup>13</sup> C-X) (Hz)	
l	211.3	<sup>1</sup> J(C <sup>7</sup> Li)	26(1)	211.4	<sup>1</sup> J(C <sup>7</sup> Li)	29(3)
		<sup>2</sup> J(CP)	60(2)		<sup>2</sup> J(CP)	50(5)
a	142.25	<sup>3</sup> J(CP)	30.8	142.1	<sup>3</sup> J(CP)	28.6
j	140.8	<sup>1</sup> J(CP)	116.9	139.9	<sup>1</sup> J(CP)	117.1
i	138.5	<sup>1</sup> J(CP)	67.6	135.3	<sup>1</sup> J(CP)	64.9 (233 K)
o	132.7	<sup>2</sup> J(CP)	8.7	133.5	<sup>2</sup> J(CP)	7.6 (233 K)
c	131.7	<sup>3</sup> J(CP)	25.6	131.2	<sup>3</sup> J(CP)	25.1 (233 K)
p	130.2	<sup>4</sup> J(CP)	2	130.2	/	(< 2Hz)
m	128.5	<sup>3</sup> J(CP)	10.1	128.5	<sup>3</sup> J(CP)	9.5 (233 K)
b	126	<sup>4</sup> J(CP)	4.3	126.0	<sup>4</sup> J(CP)	4.0 (233 K)
d	121.9	<sup>2</sup> J(CP)	13.7	122.2	<sup>2</sup> J(CP)	13.5
CH <sub>3</sub>	/	/		35.9	<sup>2</sup> J(CP)	19.2 (233 K)
CH	-5.1	<sup>1</sup> J(CP)	49(1)	4.1	<sup>1</sup> J(CP)	62.8 (233 K);
		<sup>4</sup> J(CP)	15(1)		<sup>4</sup> J(CP)	19(1)
		<sup>1</sup> J(CH)	135(6)		<sup>1</sup> J(CH)	137(7)
<sup>7</sup> Li	4.1			3.8		
<sup>31</sup> P	31.8			24		

**Tabelle 21.** Vergleich der spektroskopischen Daten der beiden ortho-metallierten Ylide **69** und **80**. <sup>(a), (b)</sup> bei 173 K soweit nicht anders angegeben ( $^{13}\text{C}$ -NMR: 100.6 MHz,  $^{31}\text{P}$ -NMR: 162.0 MHz,  $^7\text{Li}$ -NMR: 155.04 MHz, 173 K, THF- $d^8$ ).

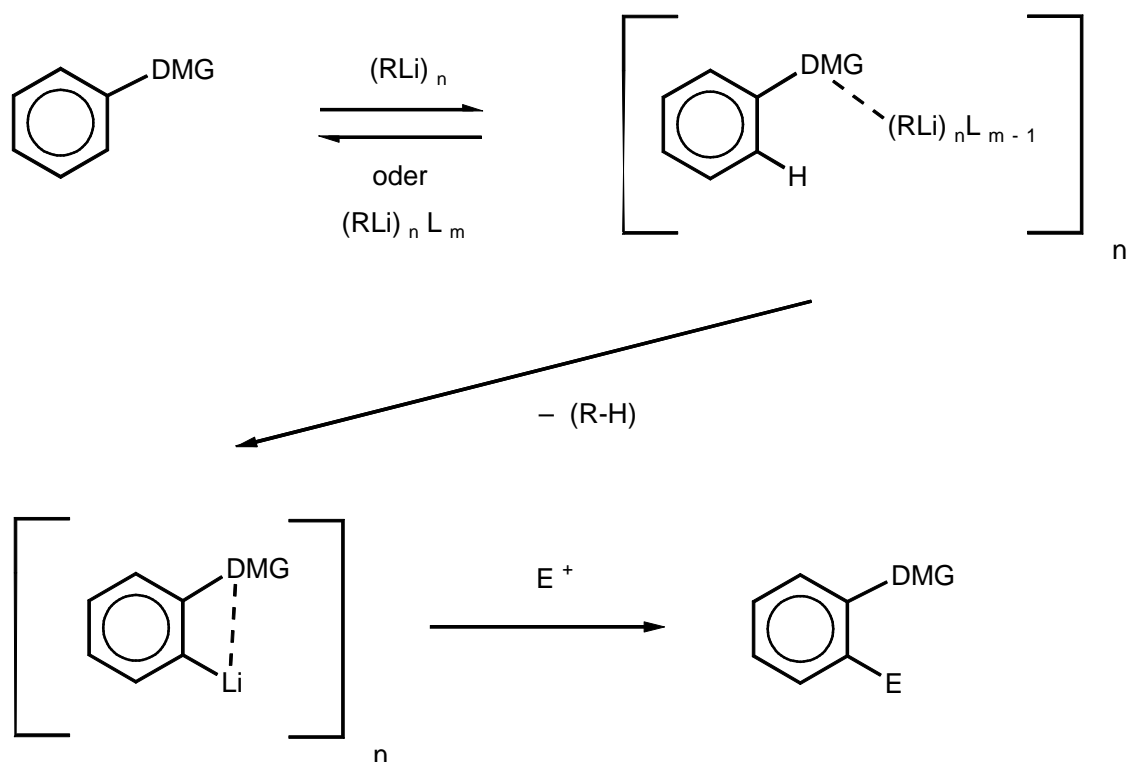
Die NMR-spektroskopischen Daten von **80** sind in Tabelle 21 im Vergleich zu **69** aufgeführt und entsprechen diesen im wesentlichen. Auch in **80** sind die  $^1J(\text{CP})$  und  $^2J(\text{CP})$  Kopplungen innerhalb des gebildeten fünfgliedrigen Lithiometallacyclus (mesomere Grenzform B in Schema 86) erheblich größer als die entsprechenden Kopplungen in den nicht metallierten Phenylringen (vgl. die Einträge für die Atome C<sub>j</sub> (117.1 Hz) und C<sub>i</sub> (64.9 Hz) bzw. C<sub>1</sub> (50 Hz) und C<sub>o</sub> (7.6 Hz) in Tabelle 21). Gut ersichtlich wird dies durch die mesomere Grenzform D, d.h. die Ylenform des neugebildeten Phosphorylids. Die Diskussion und Deutung dieses spektroskopischen Phänomens erfolgte bereits bei der Diskussion der Struktur von **69**.

#### ***4.5 Diskussion der Ergebnisse der Metallierungsexperimente***

Um die erhaltenen Ergebnisse zu erklären und um eine neue Interpretationsgrundlage für die Metallierungsexperimente an  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  und  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHMe}$  vorzustellen, sollen im folgenden kurz auf die aus dem Englischen als „Directed Ortho Metalation“ (DOM) bekannten Reaktion eingegangen werden.

##### ***4.5.1 Die dirigierte ortho-Metallierung (DOM)***

Die mechanistischen Grundlagen und synthetischen Anwendungen der DOM – Reaktion wurden von V. Snieckus in einem ausführlichen Übersichtsartikel zusammengefaßt. In Schema 87 ist der grundsätzliche Mechanismus dieses Reaktionstyps dargestellt [178].



**Schema 87.** Bei der kinetisch gesteuerten ortho-Metallierung von Aromaten wird das Lithiumorganyl im ersten Reaktionsschritt an die dirigierende Gruppe (DMG) gebunden.

Die aromatengebundene DMG („Directed Metalation“-Group) ist in der Lage, an ein Li-Atom zu koordinieren und besitzt damit die Fähigkeit, die in Lösung vorliegenden Li-Alkyl-Cluster aufzubrechen und ein neues Aggregat zu bilden (Schema 87).

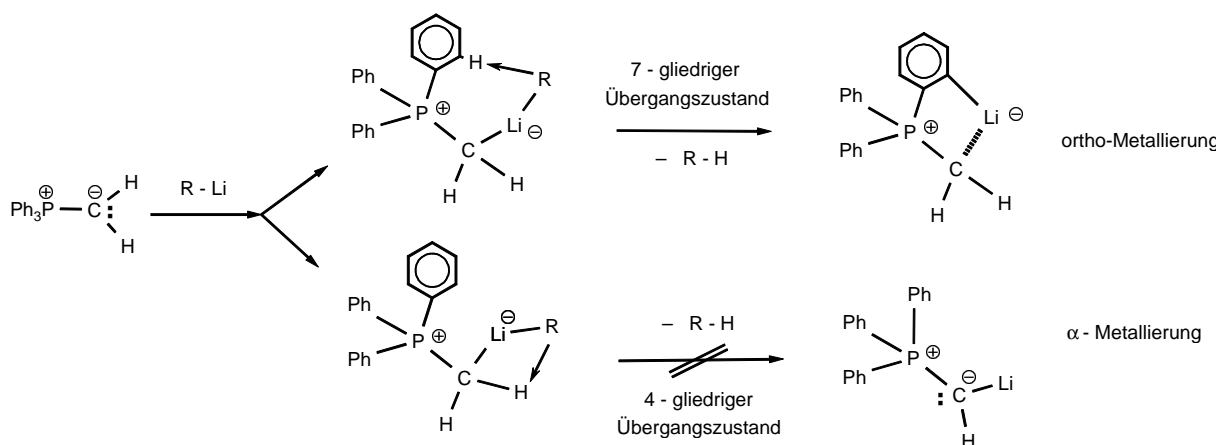
Diese Koordination führt zu einer kinetischen Acidifizierung der ortho-Positionen des Aromaten [178]. Durch die dirigierende Wirkung der DMG wird der Aromat deshalb selektiv in einer der ortho-Positionen deprotoniert. Nach der Deprotonierung liegt ein Intermediat vor, in dem das in ortho-Position befindliche Lithiumion durch die DMG intramolekular koordinativ stabilisiert wird. Als abschließender Schritt wird der lithiierte Aromat mit Elektrophilen in der betreffenden ortho-Position substituiert.

Als DMG's werden klassischerweise Carbamate oder Benzoessäurederivate verwendet. An den zu den Phosphoryliden isovalenzelektronischen Phosphinoxiden und Iminophosphoranen wurden ebenfalls schon DOM-Reaktionen durchgeführt [179, 180].

#### 4.5.2 Vergleich der DOM-Reaktion mit den erhaltenen Ergebnissen

Der Vergleich der DOM-Reaktion mit den an Phosphoryliden untersuchten Metallierungsreaktionen von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  (**6**) (Corey-Schlosser Disput),  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  (**5**) und  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHMe}$  (**79**) ist naheliegend. Mit dem "roten Faden" der DOM läßt sich der "Gordische Knoten" des "Corey-Schlosser" Streits mechanistisch einleuchtend auflösen. Auch die Ergebnisse der Metallierungsreaktionen an **5** und **79** sind unter Verwendung der aus DOM-Reaktionen bekannten mechanistischen Details interpretierbar.

In  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  (**6**) liegt mit der Ylideinheit eine stark an  $\text{Li}^+$  koordinierende [24, 181] und daher hervorragend dirigierende Gruppe (DMG) vor. Der Angriff des t-BuLi wird daher selektiv in die ortho-Position eines Phenylringes der  $\text{PPh}_3$ -Einheit gelenkt und es entsteht **69**.



Der siebengliedrige Übergangszustand ist offensichtlich gegenüber dem viergliedrigen bevorzugt.

$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  (**5**) besitzt mit der silyl-stabilisierten Ylidfunktion eine schlechte DMG. **5** ist daher nicht in der Lage, die in der Lösung vorhandenen t-BuLi Aggregate zu koordinieren und deshalb findet in der Folge auch keine ortho-Metallierung am Aromaten statt.

Die schlechten Donoreigenschaften von **5** gegenüber  $\text{Li}^+$  können zwei Ursachen haben. Zum einen ist dies der sterische Anspruch der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe, der eine Koordination an die Lithiumatome in den Li-Alkyl-Clustern (t-BuLi liegt in THF als Dimer vor [178]) nicht erlaubt. Zum anderen konnte in Teil A dieser Arbeit gezeigt werden, daß der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituent einen stark-stabilisierenden Einfluß auf die negative Ladung am  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom

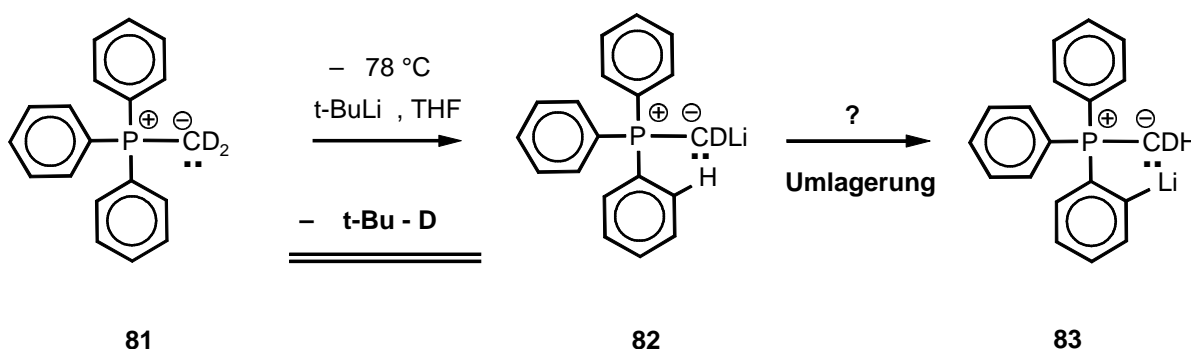
ausübt. Dadurch wird verständlicherweise auch die Donorfähigkeit des Phosphorylids **5** im Vergleich zum silylfreien  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  erheblich geschwächt. Vermutlich sind beide Faktoren, sterische Hinderung und elektronische Stabilisierung, gemeinsam für die fehlende Nukleophilie von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  gegenüber  $t\text{-BuLi}$  verantwortlich.

Das am ylidischen Kohlenstoffatom methylysubstituierte Ylid **79** besitzt durch die Methyl-Gruppe ebenfalls einen erhöhten sterischen Anspruch am nukleophilen Kohlenstoff. Dieser verliert aber bei Temperaturen über  $-78^\circ\text{C}$  seine Bedeutung und es findet ebenso wie bei **6** eine dirigierte ortho-Lithiierung statt.

#### 4.6 Lithiierungsexperimente an $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CD}_2$

Trotz der eindeutigen Hinweise auf den Mechanismus der Deprotonierung, die durch den Vergleich mit der gerichteten ortho-Metallierung (DOM) möglich sind, sollte eindeutig geklärt werden, ob **69** aus **66** durch Umlagerung oder durch direkte Deprotonierung am Aromaten entsteht. Die Idee, dies mit Hilfe von  $^2\text{H}$ -NMR zu untersuchen, ist in Schema 88 illustriert.

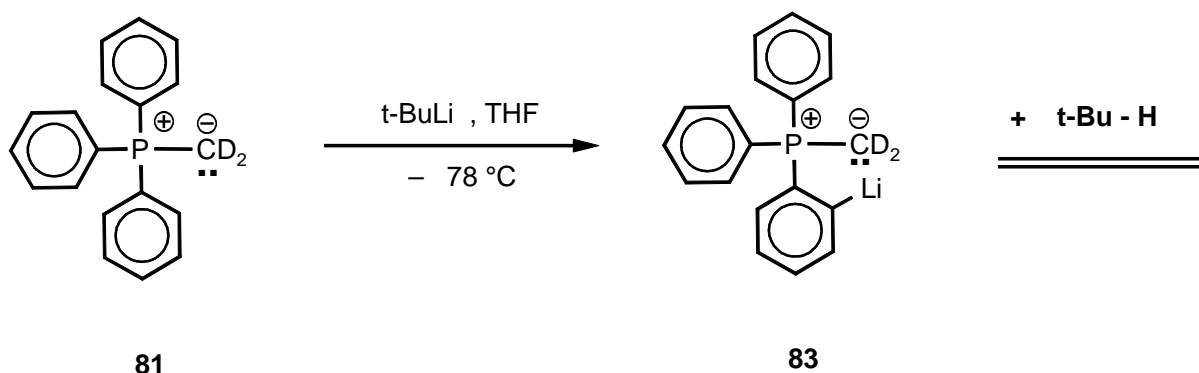
Der Grundgedanke besteht darin, nicht spektroskopische Sonden *in* das zu untersuchende Molekül einzuführen (Abfangreaktionen mit Alkylierungsmitteln oder Deuterierung) sondern Informationen *aus* dem Molekül durch selektive Metallierung zu gewinnen.



**Schema 88.** Würde zuerst das  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom deprotoniert werden ließe es sich so nachweisen.

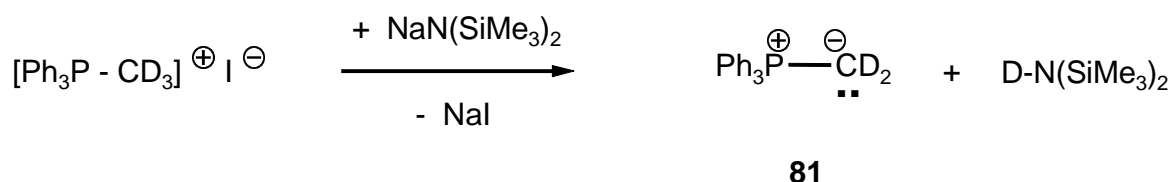
Dabei wird durch das Auftreten eines neuen Signals von  $t\text{-Bu-D}$  im  $^2\text{D}$ -NMR-Spektrum eindeutig aufgezeigt, ob die primäre Metallierung am Ylidkohlenstoffatom stattfindet (*Corey – Hypothese*). In diesem Fall müßten zwei neue Signale im Verhältnis 1:1 für das metallierte Ylid **82** und deuteriertes Butan entstehen (Schema 88 ).

Sollte dagegen die Hypothese von *M. Schlosser* zutreffen und die Metallierung direkt am Aromaten stattfinden, so wäre im  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum weiterhin nur ein Signal nach erfolgter Metallierung vorhanden. Läge ein Gleichgewicht zwischen **82** und **83** in Lösung vor, sollten durch die Austauschprozesse tieffeldverschobene Deuteriumsignale im Aromatenbereich auftreten und die relativen Intensitäten der Signale zueinander temperaturabhängig sein. Die Ergebnisse der vorgenommenen Messungen sind in Schema 89 dargestellt.



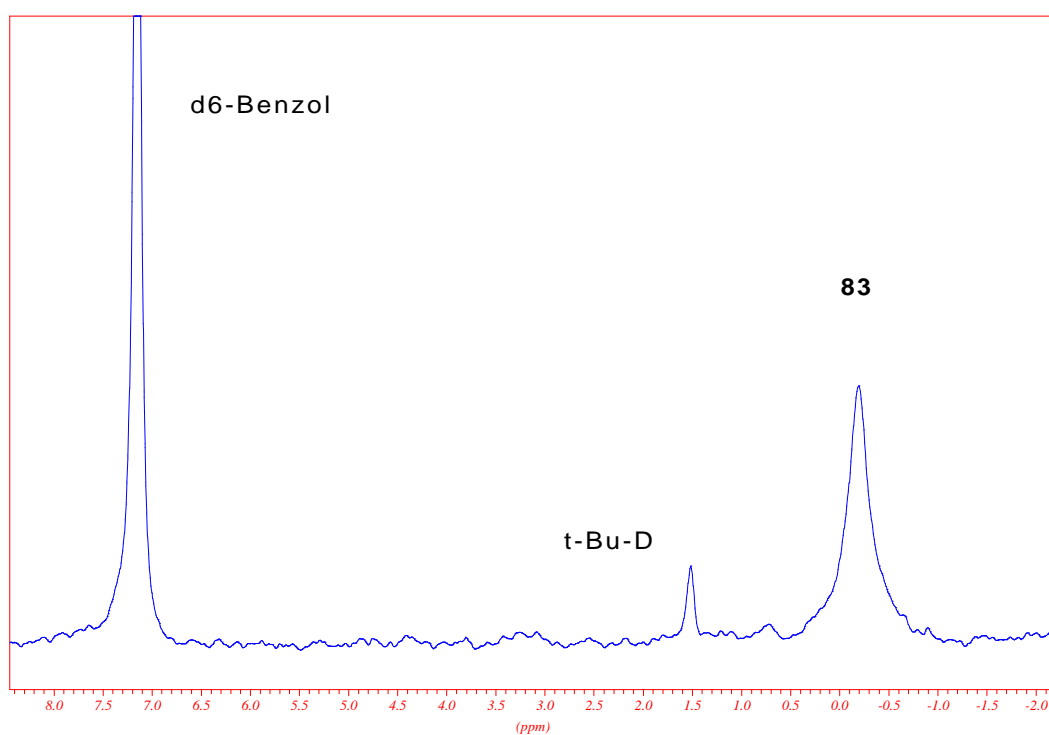
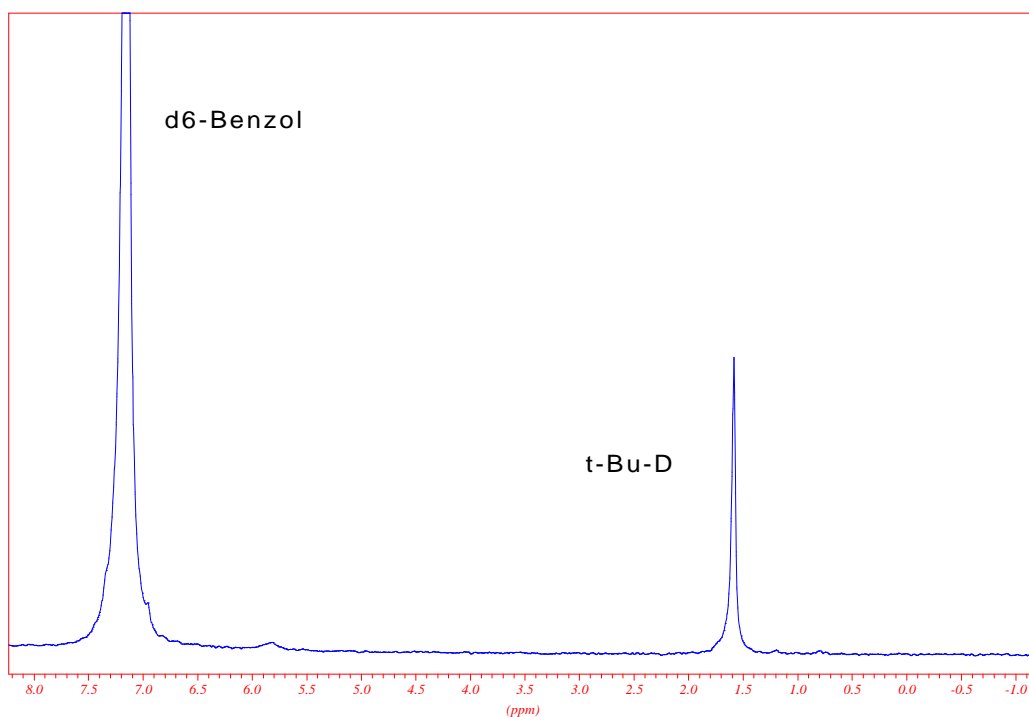
**Schema 89.** Die Deprotonierung findet nachweislich nur in ortho-Position statt.

Die Ergebnisse der NMR-Messungen sind in Abb. 24 aufgeführt. Das obere  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum in Abb. 24 zeigt das aus MeOD und t-BuLi zum Vergleich synthetisierte t-Bu-D. Das untere Spektrum zeigt das nach Deprotonierung von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CD}_2$  mit t-BuLi aufgenommene  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum. Es wird kein neuer Peak im 1:1-Verhältnis bei der Resonanz von t-Bu-D im Spektrum erhalten. Daher kann davon ausgegangen werden, daß die Lithiierung selektiv in ortho-Position durch Deprotonierung stattfindet. Das im unteren Spektrum vorhandene Signal von t-Bu-D in Abb. 24 kann auf eine Nebenreaktion von t-BuLi mit  $\text{D-N}(\text{SiMe}_3)_2$  zurückgeführt werden (Schema 90), das nicht vollständig von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CD}_2$  **81** entfernt werden konnte.



**Schema 90.** Bei der Darstellung von **81** entsteht  $\text{D-N}(\text{SiMe}_3)_2$ .





**Abb. 24.** Es sind Ausschnitte aus dem  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum von t-Bu-D (oben) und **83** (unten) abgebildet. Der geringe Anteil von t-Bu-D im unteren Spektrum ist auf Rückstände von  $\text{D-N}(\text{SiMe}_3)_2$  zurückzuführen, die aus der Herstellung von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CD}_2$  stammen und durch t-BuLi deprotoniert wurden.

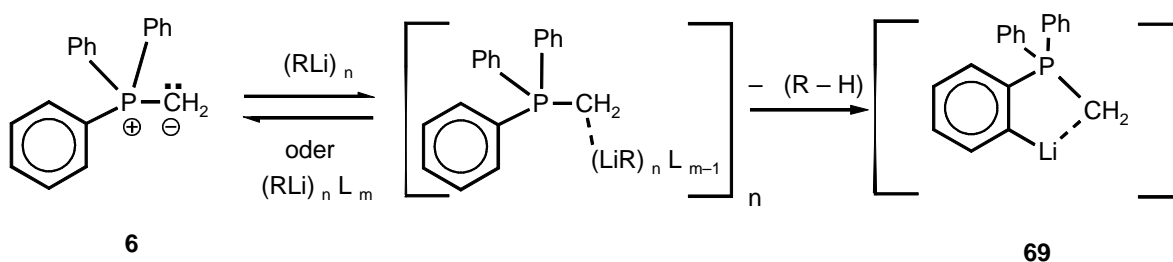
Es läßt sich *keine* temperaturabhängige Veränderung der relativen Intensität der Signale feststellen. Es treten ebenfalls keine tieffeldverschobenen  $^2\text{H}$ -NMR-Signale auf. Das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichtes zwischen ortho-metallierter und  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom-metallierter Spezies kann daher ausgeschlossen werden.

#### 4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Aus den oben gezeigten Ergebnissen ergeben sich folgende Schlußfolgerungen für die Reaktionen von Triphenyl-methylen-phosphoranen mit Alkylolithiumverbindungen.

Mit nukleophilen Lithiumalkylverbindungen reagieren Triphenyl-methylen-phosphorane unter partiellem Substituentenaustausch am Phosphoratom [173, 174, 170]. Wird als Base das sterisch gehinderte t-BuLi verwendet, findet eine ortho-Lithiierung eines der Phenylringe der  $\text{PPh}_3$ -Gruppe statt. Ein Substituentenaustausch am Phosphor findet nicht statt.

Die ortho-Metallierung des Phenylrings wird vermutlich durch eine Präkoordination der in Lösung vorliegenden Lithium-Alkyl-Cluster an die stark lewisbasische Methylengruppe des Phosphorylids gesteuert und beschleunigt (Schema 91).



**Schema 91.** Die ortho-Metallierung an 6 verläuft nach demselben Mechanismus wie die dirigierte ortho-Metallierung an aromatischen Carbamaten oder Amiden.

Die ortho-Metallierung durch t-BuLi findet nur an solchen Triphenyl-methylen-phosphoranen statt, die über eine ausreichende Donorwirkung gegenüber solvatisierten Lithiumalkylspezies verfügen. Triphenyl-methylen-phosphorane, die dies nicht vermögen, werden von t-BuLi nicht angegriffen. Ein Vergleich mit der Directed Ortho Metalation (DOM) Reaktion an aromatischen Carbamaten, Amiden oder auch Phosphinoxiden oder Iminophosphoranen zeigt die mechanistischen Ähnlichkeiten im Verlauf der Reaktion von Triphenyl-methylen-phosphoranen mit Lithiumalkylen [178]. Eine Deprotonierung des Ylidkohlenstoffs durch t-BuLi zu  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHLi}$  und eine nachfolgende Umlagerung in das orthometallierte **69** können

auf Grund von NMR-spektroskopischen Untersuchungen am deuterierten Ylid  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CD}_2$  ausgeschlossen werden. Durch dieses Experiment wurde ebenfalls die Möglichkeit eines dynamischen Gleichgewichtes zwischen **66** und **69** ausgeschlossen.

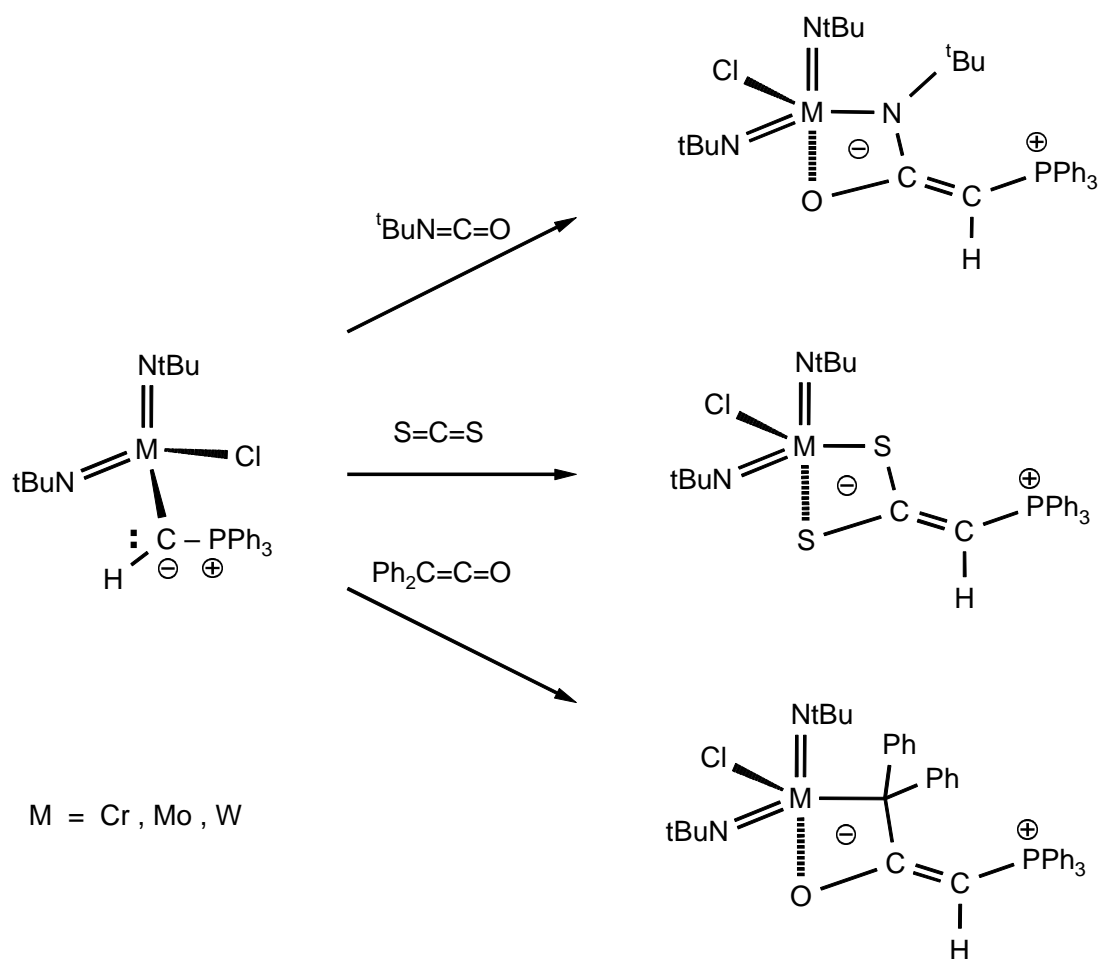
Mit den vorliegenden Untersuchungen gelang es, die 1984 von *M. Schlosser et al.* [171, 170] vorgelegten Ergebnisse zu bestätigen, zu komplettieren und in einen erweiterten Kontext einzuordnen.

Die Abfangreaktionen *Corey's* sind nicht signifikant, da die entsprechenden Verbindungen (z.B. bei der  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Abfangreaktion die Verbindung  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  **5**) auch aus  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  gebildet werden können (siehe dazu auch Schlosser [170, 171, 172]).

## 5 Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$ gegenüber elektrophilen Heterokumulenen

### 5.1 Einleitung

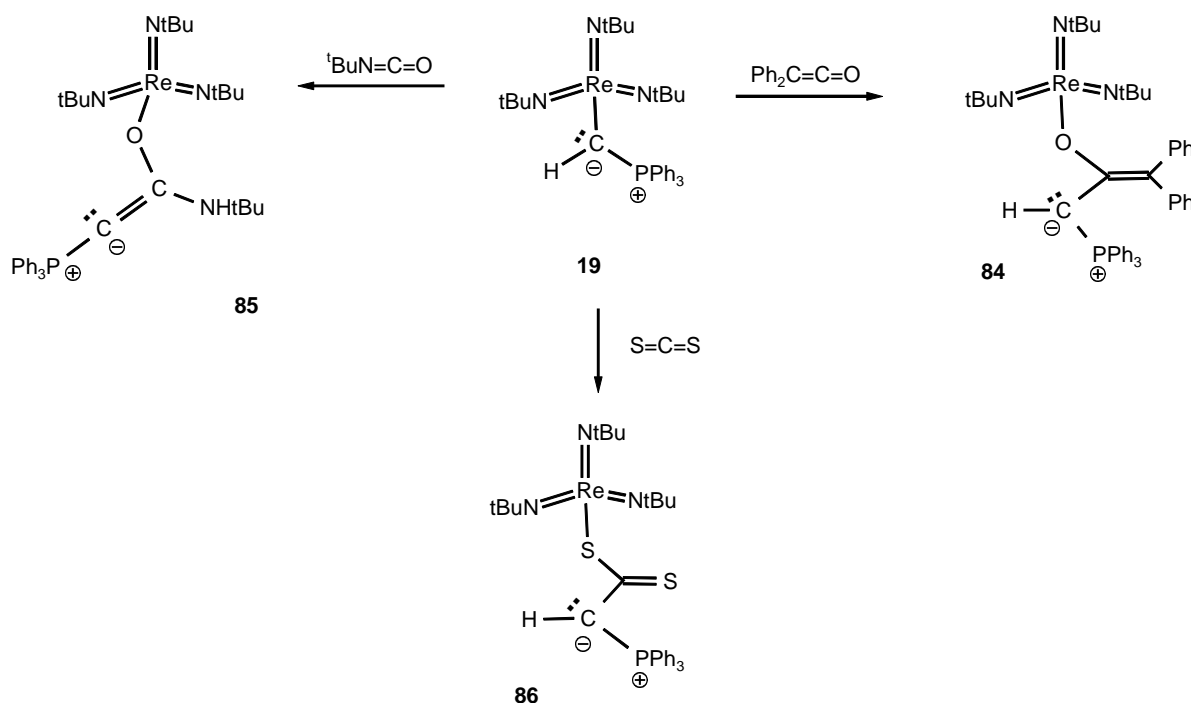
Die Sondierung des Synthesepotentials von Übergangsmetallsubstituierten Phosphoryliden in C-C-Knüpfungsreaktionen ist ein Ziel der Forschungsarbeiten im eigenen Arbeitskreis [182, 183, 25, 26, 114, 147]. In vorangegangenen Arbeiten von *K. Weber* und *M. Schopf* wurde bereits die Reaktivität von chrom-, molybdän-, wolfram- und rheniumsubstituierten Phosphoryliden gegenüber  $\text{CS}_2$ , Isocyanaten, Ketenen und Aldehyden untersucht [25, 26].



**Schema 92.** Die Insertionsprodukte der Umsetzung von metallierten Yliden der 6. Nebengruppe mit  $t\text{-BuNCO}$ ,  $\text{CS}_2$  und Diphenylketen.

Derivate des Kohlendioxids reagieren wie auch CO<sub>2</sub> selbst mit  $\alpha$ -metallierten Phosphoryliden unter Addition und Knüpfung einer neuen C-C-Bindung. Die anschließende Umlagerung der entstandenen Betaine ergibt die in Schema 92 aufgeführten Reaktionsprodukte. Die Molekülstruktur der Produkte der CS<sub>2</sub>- und Diphenylketen-Addition an Mo(VI)-Imido-Komplexen konnte in der Dissertation von *K. Weber* durch Kristallstrukturanalysen bewiesen werden [182, 26].

Für die Reaktionsprodukte der Umsetzung des Phosphorylidkomplexes **19** [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{CH=PPh<sub>3</sub>}] mit CS<sub>2</sub>, <sup>t</sup>BuNCO und Diphenylketen (Ph<sub>2</sub>CCO) wurden von *K. Weber* ebenfalls Strukturvorschläge unterbreitet, die sich an den bekannten Reaktionsmustern der Verbindungen der 6. Nebengruppe orientierten (Schema 93).



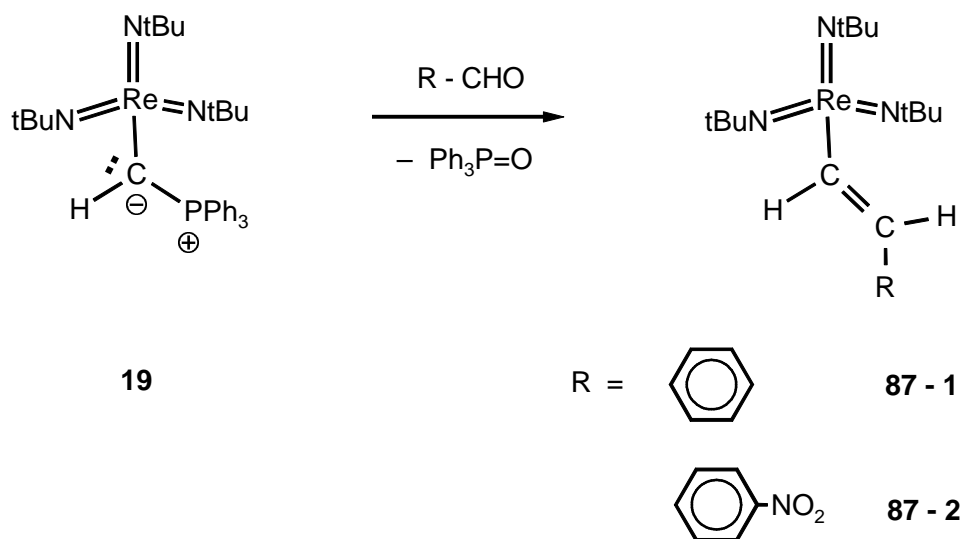
**Schema 93.** Der vermutete Reaktionsverlauf der Heterocumulen-Additionen an **19** [26].

Diese Strukturvorschläge basierten auf den Annahmen, daß das Rheniumzentrum oxophilen Charakter aufweisen sollte und für Verbindung **85** eine Protonenverschiebung möglich ist.

Die spektroskopischen Daten für **84**, **85** und **86** stützten die unterbreiteten Strukturvorschläge für die Produkte, konnten sie aber nicht endgültig beweisen.

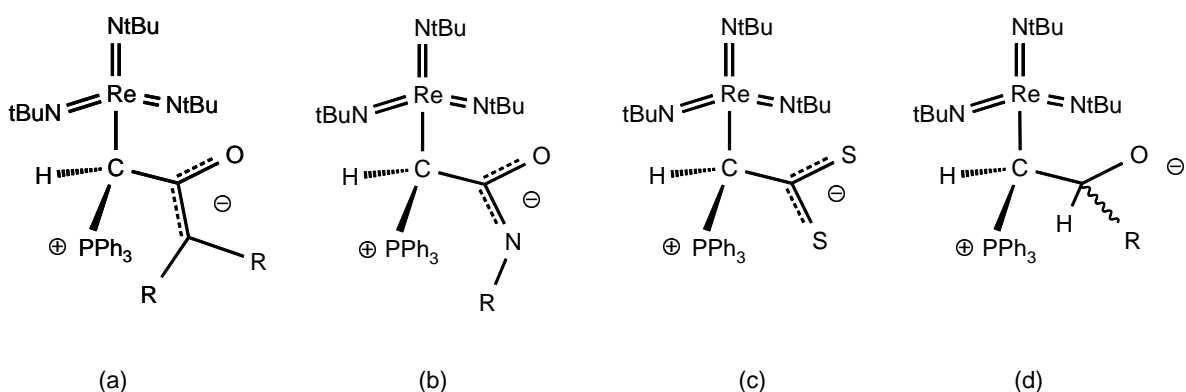
In der Dissertation von *M. Schopf* wurde u. a. die Reaktivität von [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{CH=PPh<sub>3</sub>}] gegenüber nichtenolisierbaren Aldehyden und Ketonen untersucht. Interessanterweise gelang es ihm, durch eine Wittig-Reaktion des metallierten Phosphorylids **19** Vinylkomplexe

herzustellen und zu isolieren (Schema 94) (vgl. zur Herstellung von Vinylkomplexen an  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CRHgX}$  auch *H. Grützmacher et al.* [184]).



**Schema 94.** *M. Schopf* gelang die Synthese der Vinylkomplexe **87-1** und **87-2** aus **19**.

Diese Vinylkomplexe konnten spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden. Das Ergebnis dieser Untersuchungen stellte den oxophilen, chemisch harten Charakter der Metallsäure  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]^+$  und damit die Strukturvorschläge für **84**, **85** und **86** in Frage. Die Addition von Ketenen (a), Isocyanaten (b),  $\text{CS}_2$  (c) und Aldehyden (d) an  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  sollte im ersten Schritt der Reaktion zu den entsprechenden Betainen führen, die in Schema 95 dargestellt sind.



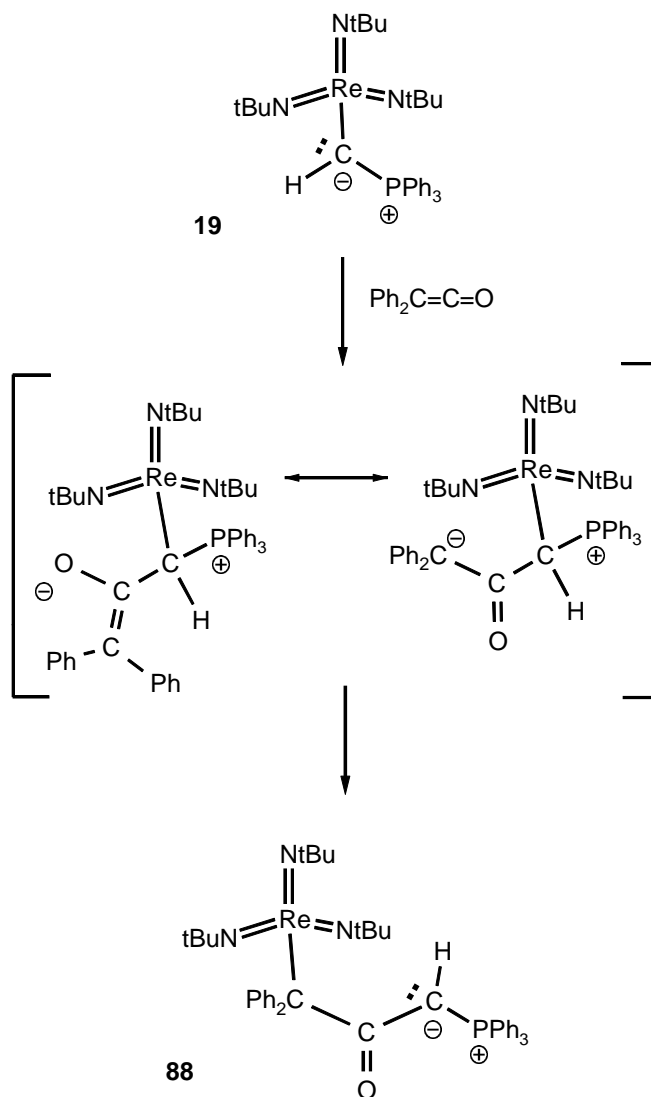
**Schema 95**

Eine Überprüfung der Wechselwirkung des möglicherweise doch als „chemisch weich“ beschreibbaren Metallzentrums mit dem „harten“ Nukleophil Sauerstoff schien, besonders vor

dem Hintergrund der Vinylkomplex-Bildung, eine Evaluierung der bisherigen Ergebnisse und deren Interpretation notwendig zu machen. Es sollte die Frage geklärt werden, wie sich die aus CS<sub>2</sub>, <sup>t</sup>BuNCO und Ph<sub>2</sub>CCO gebildeten Betaine (a)-(c) im weiteren Verlauf der Reaktion verhalten würden und welche Struktur die entstehenden Komplexe besitzen.

## 5.2 Die Reaktion von [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{CH=PPh<sub>3</sub>}] (19) mit Ph<sub>2</sub>CCO

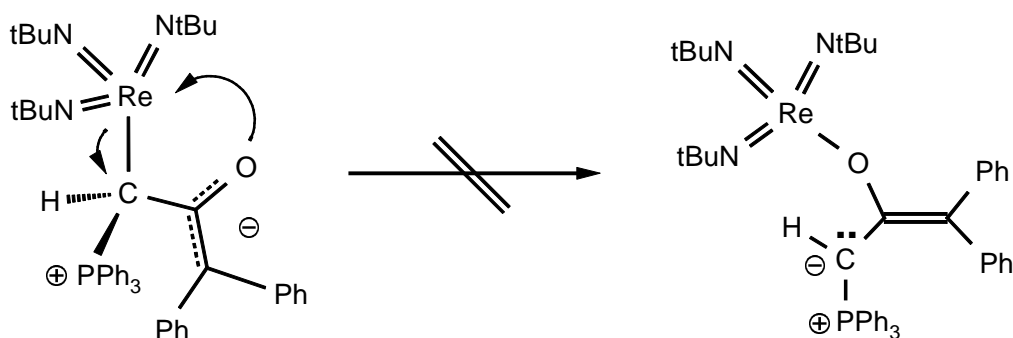
Die Umsetzung von Diphenylketen mit [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{CH=PPh<sub>3</sub>}] verläuft in THF bei Raumtemperatur quantitativ ohne die Bildung eines Nebenproduktes. Es gelang, vom erhaltenen Produkt Einkristalle zu gewinnen und durch Kristallstrukturanalyse die Festkörperstruktur von **88** zu bestimmen. Der aus der erhaltenen Molekülstruktur des Reaktionsproduktes abgeleitete Verlauf der Reaktion am [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>]-substituierten Phosphorylid ist in Schema 96 abgebildet.



Schema 96. Darstellung von **88**.

Das metallierte Phosphorylid greift das elektrophile Kohlenstoffatom des Ketens im ersten Schritt der Reaktion schon bei Raumtemperatur nukleophil an. Es bildet sich ein Betain, das durch zwei mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden kann. Es liegt ein Enolat-Anion vor, das mit dem Metallfragment oder dem Phosphor nukleophil reagieren könnte. Der Angriff des „weichen“ Enolatkohlenstoffs auf das, ebenfalls „weiche“, Metallzentrum führt selektiv zu Verbindung **88**.

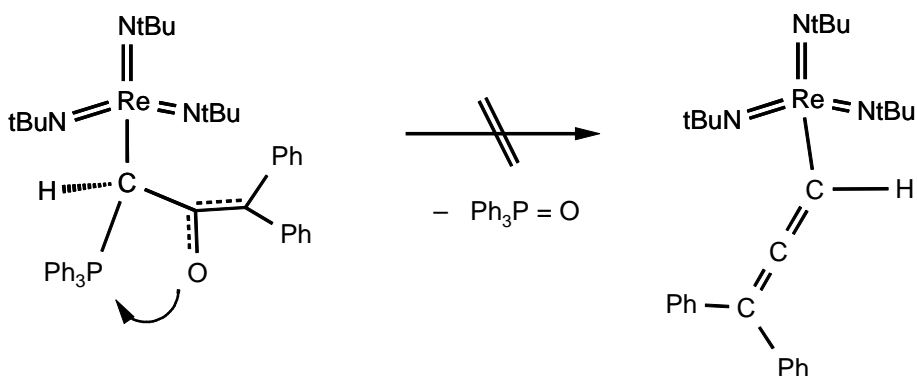
Es zeigt sich, daß die Anwendung der Regeln des HSAB-Konzeptes der bevorzugten „hart-hart“ und „weich-weich“ Wechselwirkungen den Schlüssel zum Verständnis der vorgefundenen Reaktivität liefert. Das „harte“ Sauerstoffatom geht keine Wechselwirkungen mit dem „weichen“ Metallatom ein. Statt dessen verdrängt das im Vergleich zum Sauerstoff weichere Carbanion den Ylidliganden in einer intramolekularen Reaktion vom Metallzentrum (Schema 96).



**Schema 97.** Es bildet sich kein O-Enolat-Komplex nach der Addition von Aldehyden.

Es bildet sich kein O-Enolat-Komplex des Rheniums. Der Grund dafür ist die fehlende Oxophilie des Metallkomplex-Fragments  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]$  (siehe Schema 97).

Es bildet sich auch kein Allenylkomplex durch eine ebenfalls mögliche Wittig-Reaktion des metallierten Phosphorylids mit dem Keten (Schema 98).



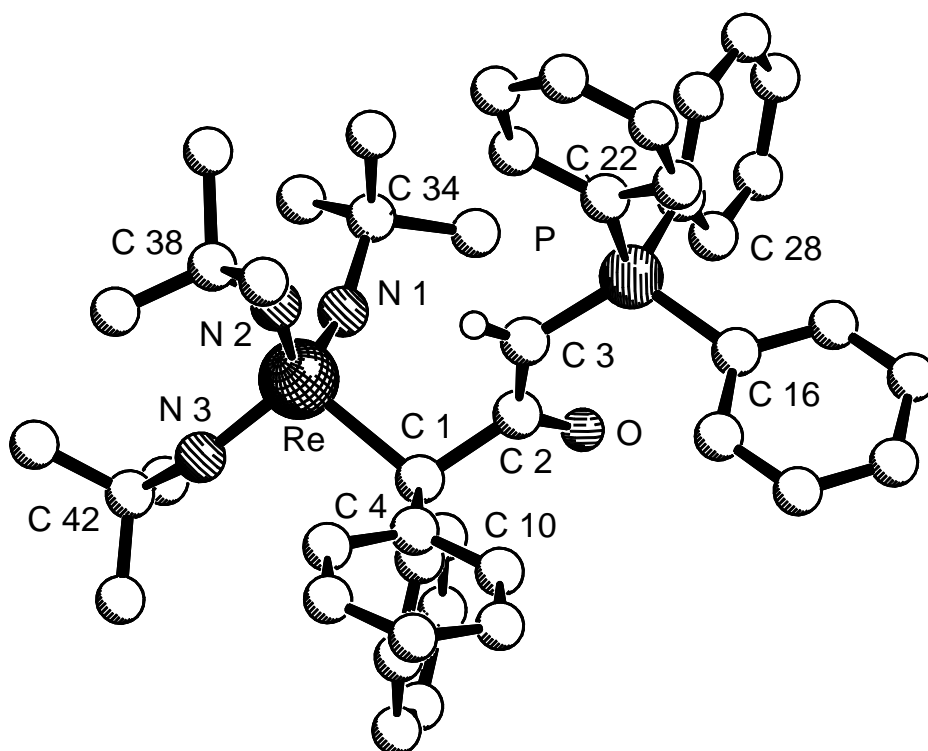
**Schema 98.** Es bildet sich kein Allenyl-Komplex.



### 5.2.1 Die Molekülstruktur von **88**

Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von **88** in Toluol auf  $-20^{\circ}\text{C}$  konnten Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse gewonnen werden. Die Molekülstruktur von **88** ist nachfolgend abgebildet und die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 22 zusammengefaßt.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül von **88**. Das Metallzentrum ist von den drei Imidoliganden und dem  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom tetraedrisch koordiniert. Die drei Imidoliganden sind so ausgerichtet, daß die sterischen Wechselwirkungen mit den beiden Phenylgruppen an C(1) minimal sind. Die Bindungsachse der Imidoliganden (Re-N-C) ist nicht linear, sondern in allen drei Liganden leicht abgewinkelt ( $\text{Re-N(1)-C(34)} = 150.7(6)^{\circ}$ ;  $\text{Re-N(2)-C(38)} = 153.0(7)^{\circ}$ ;  $\text{Re-N(3)-C(42)} = 149.8(6)^{\circ}$ ).



#### Molekülstruktur von **88**

Die  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-Re}$ -Bindungslänge ist mit  $216.7(7)$  pm fast 7 pm länger als die entsprechende C-Re-Bindung ( $209.7(36)$  pm) in  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{Mes}]$  [120]. Die  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-P}$ -Bindung ist  $170.1(7)$  pm lang und damit fast identisch mit der in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  ( $170.1(4)$  pm).

Die Bindung C(2)-C(3) ist mit  $141.3$  pm relativ kurz und läßt daher auf eine Konjugation der Carbonylgruppe mit dem besetzten p-Orbital am  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom schließen. Der Torsionswinkel

[P-C(3)-C(2)-O] beträgt 172.8° und deutet dadurch ebenfalls auf eine Konjugation der P=C- mit der C=O-Bindung hin. Das ylidische Kohlenstoffatom C(3) ist nahezu trigonal planar umgeben (Winkelsumme 359.9°) und der Diederwinkel (O-C(2)-C(3)-P), der die Geometrie um C(3) beschreibt, beträgt 7.2°. Die negativ-hyperkonjugative Wechselwirkung des ylidischen Kohlenstoffatoms mit der [Ph<sub>3</sub>P]<sup>+</sup>-Gruppe ist nicht sehr stark ausgeprägt, wie aus der nur um 0.3 pm verlängerten P-C-Bindung zum „unique substituent“ C(28) hervorgeht.

Bindung	Länge in pm	Bindungswinkel	Wert in °
C(3)-P	170.1(7)	Σ Winkel um C(3)	359.9
C(3)-C(2)	141.3(10)		
C(2)-C(1)	158.1(10)	C(2)-C(1)-Re	106.2(4)
C(2)-O	123.0(8)	P-C(3)-C(2)	122.2(6)
C(3)-H	87.7(10)	P-C(3)-H	115.8(8)
Re-C(1)	216.7(7)	C(2)-C(3)-H	121.9(8)
C(1)-C(10)	154.1(10)		
C(1)-C(4)	152.5(5)		
P(1)-C(16)	180.6(7)	C(3)-P-C(16)	114.9(4)
P(1)-C(22)	180.8(7)	C(3)-P-C(22)	105.4(4)
P(1)-C(28)*	181.1(7)	C(3)-P-C(28)*	119.8(3)
Re-N(1)	174.9(6)	C(1)-Re-N(1)	103.0(3)
Re-N(2)	176.5(7)	C(1)-Re-N(2)	108.4(3)
Re-N(3)	174.2(7)	C(1)-Re-N(3)	104.3(3)
(Ø) Re-N	175.2		
N(1)-C(34)	146.5(10)	Re-N(1)-C(34)	150.7(6)
N(2)-C(38)	146.0(10)	Re-N(2)-C(38)	153.0(7)
N(3)-C(42)	146.0(11)	Re-N(3)-C(42)	149.8(6)
		N(1)-Re-N(2)	113.8(3)
		N(1)-Re-N(3)	112.7(3)
		N(2)-Re-N(3)	113.5(3)
		C(3)-C(2)-O	123.5(7)
		C(3)-C(2)-C(1)	115.0(6)
		C(1)-C(2)-O	121.5(6)

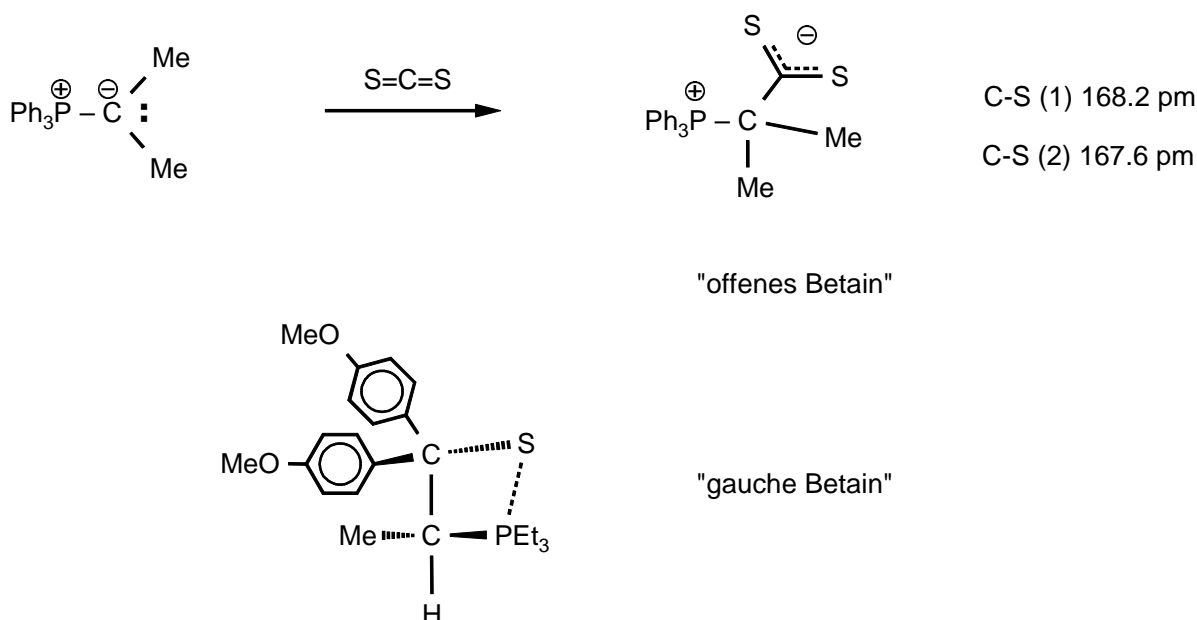
**Tabelle 22.** Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **88**; Der „unique substituent“ ist mit \* gekennzeichnet.

### 5.2.2 Fazit

Die Struktur des Additionsproduktes von Diphenylketen an das metallierte Phosphorylid  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  konnte aufgeklärt werden. Durch die Addition des Ketens wird die  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-Re}$ -Bindung gespalten und statt dessen ein carbonylstabilisiertes Phosphorylid gebildet. Die Umlagerung verläuft über ein Enolat-Anion, in dem das „weiche“ Kohlenstoffnukleophil gegenüber dem „harten“ Nukleophil Sauerstoff die Reaktivität gegenüber dem Metall dominiert. Der „weiche“ Metallsäurecharakter des Re-Komplexfragmentes verhindert auf der Stufe des gebildeten Betains eine Wechselwirkung mit dem „harten“ Sauerstoff. Dies steht in Übereinstimmung mit dem HSAB-Konzept.

### 5.3 Die Reaktion von $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$ (19) mit $\text{CS}_2$

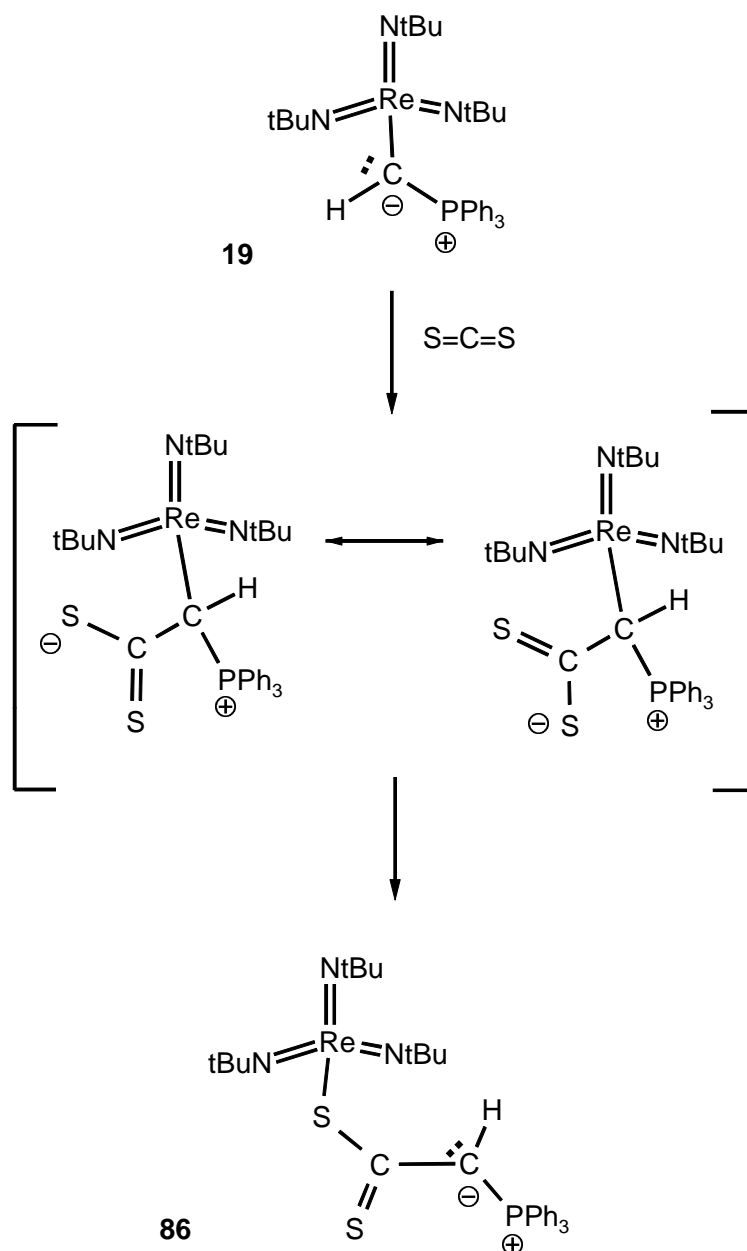
Über die Stabilität und Reaktivität von schwefelhaltigen Phosphorylid-Betainen sind verschiedene Publikationen erschienen. Darunter sind unter anderem Arbeiten zur Verwendung von  $\text{CS}_2$ -Betainen als Komplexliganden durch *U. Kunze* et al. [185, 186, 187, 188, 189, 190]. Desweiteren wurden Untersuchungen von *G. Erker* et al. [191, 192] und *I. V. Borsisova* et al. [193, 194] über den Verlauf der „Thio-Wittig-Reaktion“ veröffentlicht.



**Schema 99.** Die obere Gleichung zeigt die Synthese eines „offenen Betains“ [188] während im unteren Teil von Schema 99 ein „gauche Betain“ abgebildet ist [191, 192].

*U. Kunze et al.* sowie *G. Erker et al.* gelang es, die Molekülstrukturen solcher Betaine zu bestimmen (Schema 99). Es wird dabei zwischen offenen Betainen und sogenannten „gauche-Betainen“ unterschieden. In „offenen Betainen“ sind die beiden Schwefel-Kohlenstoff Bindungslängen nahezu identisch. In „gauche Betainen“ liegt eine schwache Wechselwirkung zwischen Schwefel und Phosphor vor.

Die zuvor von *K. Weber* beschriebene Synthese von **86** aus  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  und  $\text{CS}_2$  in Toluol bei  $50^\circ\text{C}$  wurde im Laufe der vorliegenden Untersuchungen modifiziert und vereinfacht (Schema 100).

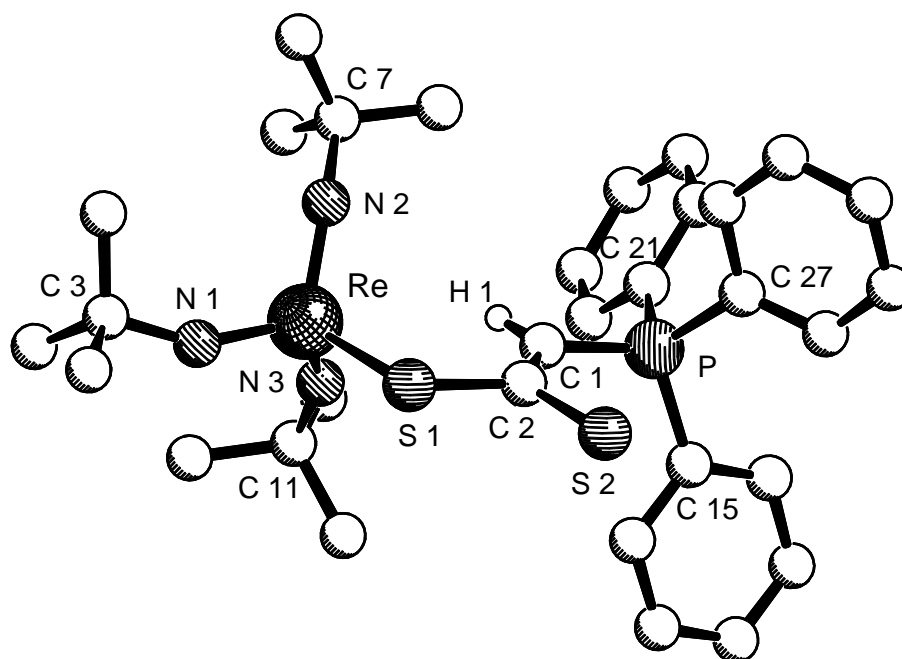


**Schema 100.** Darstellung von **86**.

Verbindung **86** wird nahezu quantitativ gebildet, wenn der Phosphorylidkomplex **19** bei Raumtemperatur in CS<sub>2</sub> gelöst und nach ungefähr 15 min Reaktionszeit im Vakuum vom überschüssigen Kohlenstoffdisulfid befreit wird. Es entsteht selektiv das CS<sub>2</sub>-Additionsprodukt in nahezu quantitativer Ausbeute. Längere Reaktionszeiten führen zu Zersetzungsprozessen. Der Angriff des „weichen“ Schwefelnukleophils auf das ebenfalls „weiche“ Metallzentrum steht im Einklang mit den auf Grundlage des HSAB-Konzeptes im vorigen Kapitel getroffenen Voraussagen. Die durch Röntgenbeugung ermittelte Molekülstruktur der Verbindung **86** bestätigt den in Schema 100 dargestellten Strukturvorschlag für **86**.

### 5.3.1 Molekülstruktur von **86**

Es gelang, von Verbindung **86** in Toluol durch langsames Abkühlen auf -20°C geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse zu erhalten. Die Molekülstruktur von **86** ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Eine Auswahl der wichtigsten Bindungslängen und -winkel ist in Tabelle 23 zusammengefaßt.



### Molekülstruktur von **86**

Das Metallatom ist tetraedrisch von drei Imidoliganden und der Dithiocarboxylgruppe umgeben. Die Bindungsachse der Imidoliganden ist nicht linear, sondern leicht gewinkelt: (Re-N(1)-C(3) = 153.5(3)°; Re-N(2)-C(7) = 151.9(4)°; Re-N(3)-C(11) = 156.4(3)°.

Die Thiocarbonylgruppe ist vom Metall abgewandt und zeigt keinerlei Tendenz als Chelatligand zu koordinieren. Die Torsionswinkel P-C(1)-C(2)-S(1) und P-C(1)-C(2)-S(2) betragen 177.4° und 1.8°. Die Planarität des thiocarbonyl-stabilisierten Ylids weist auf die Konjugation des C<sub>Ylid</sub>-Atoms des Phosphorylids mit der Dithiocarboxylgruppe hin.

Die Schwefel-Kohlenstoff-Bindung C(2)-S(1) ist um 8 pm länger als die Bindung C(2)-S(2). Durch die Konjugation mit der Thiocarbonylgruppe ist die ylidische Bindung C<sub>Ylid</sub>-P auf 172.8(5) pm aufgeweitet. Die negative Hyperkonjugation des thiocarbonyl-stabilisierten Carbanions mit der Phosphoniumgruppe ist erwartungsgemäß gering, wie aus den drei fast identischen P-C<sub>aryl</sub>-Bindungslängen hervorgeht (P-C(15) = 180.6(4) pm; P-C(21) = 180.9(5) pm; P-C(27) = 180.2(5) pm).

Die durchschnittliche Re=N<sub>imido</sub>-Bindungslänge beträgt 174.2 pm und deutet auf einen stärkeren  $\pi$ -Donorcharakter von Schwefelliganden im Vergleich zu Sauerstoffliganden hin [[Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>(OSiMe<sub>3</sub>)] ( $\emptyset$  Re=N) = 171.6 pm. [109]].

Bindung	Länge in pm	Bindungswinkel	Wert in °
		$\Sigma$ Winkel um C(1)	360
C(1)-P	172.8(5)	P-C(1)-C(2)	121.5(4)
C(1)-C(2)	136.7(6)	P-C(1)-H	116.6(4)
C(1)-H	90.2(40)	C(2)-S(1)-Re	108.99(16)
		C(2)-C(1)-H	121.9(4)
Re-S(1)	236.2(1)	C(1)-P-C(15)	112.8(2)
S(1)-C(2)	178.3(5)	C(1)-P-C(21)	105.6(2)
C(2)-S(2)	170.1(5)	C(1)-P-C(27)*	114.4(2)
		S(1)-Re-N(1)	101.47(13)
P(1)-C(15)	180.6(4)	S(1)-Re-N(2)	110.42(14)
P(1)-C(21)	180.9(5)	S(1)-Re-N(3)	107.53(13)
P(1)-C(27)*	180.2(5)		
Re-N(1)	175.0(4)		
Re-N(2)	174.6(4)	C(1)-C(2)-S(1)	121.9(4)
Re-N(3)	172.9(4)	C(1)-C(2)-S(2)	124.8(4)
( $\emptyset$ ) Re-N	174.2	S(1)-C(2)-S(2)	113.3(3)
N(1)-C(3)	144.9(6)	N(1)-Re-N(2)	112.31(19)
N(2)-C(7)	147.1(6)	N(1)-Re-N(3)	112.97(19)
N(3)-C(11)	146.8(6)	N(2)-Re-N(3)	111.58(19)

**Tabelle 23.** Eine Auswahl der wichtigsten Bindungslängen und –winkel von **86**; Der „unique substituent“ ist mit \* gekennzeichnet.

### 5.3.2 Fazit

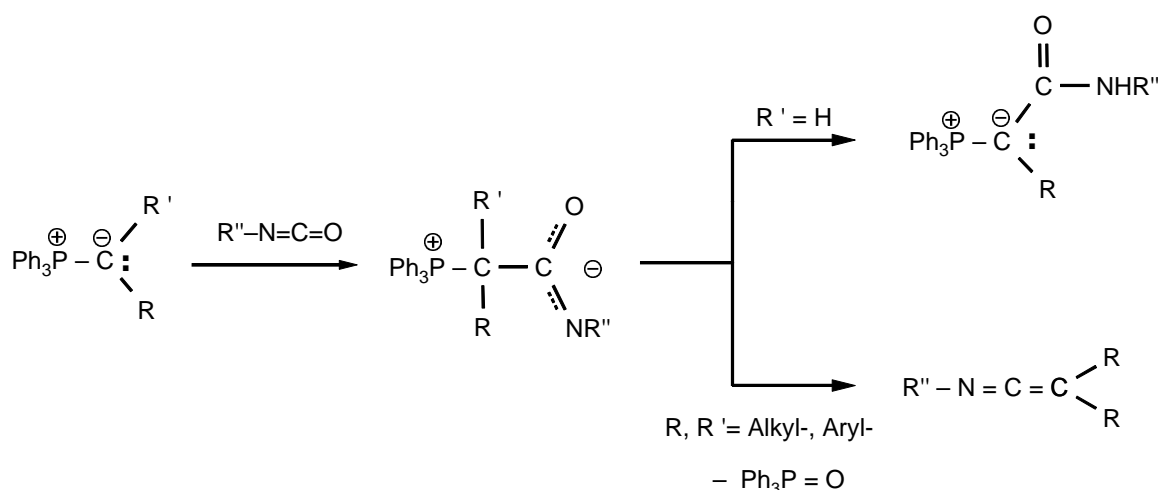
Die Addition von Kohlenstoffdisulfid an  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  führt zur Knüpfung einer neuen C-C-Bindung. Das entstandene thiocarbonylsubstituierte Phosphorylid wird durch die Dithiocarboxylat-Funktion vom Metallzentrum verdrängt. Es wird statt dessen eine Rhenium-Schwefel-Bindung gebildet.

Der gemäß dem HSAB-Konzept als „weich“ einzuschätzende Schwefel ist in der Lage, mit dem ebenfalls „weichen“, elektronenreichen Metallzentrum eine bindende Wechselwirkung einzugehen. Dies war dem, gemäß dem HSAB-Konzept als „hart“ zu beschreibenden, Sauerstoff während der Addition des Diphenylketens nicht möglich.

### 5.4 Zur Umsetzung von $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$ (19) mit $t\text{-BuN}=\text{C}=\text{O}$

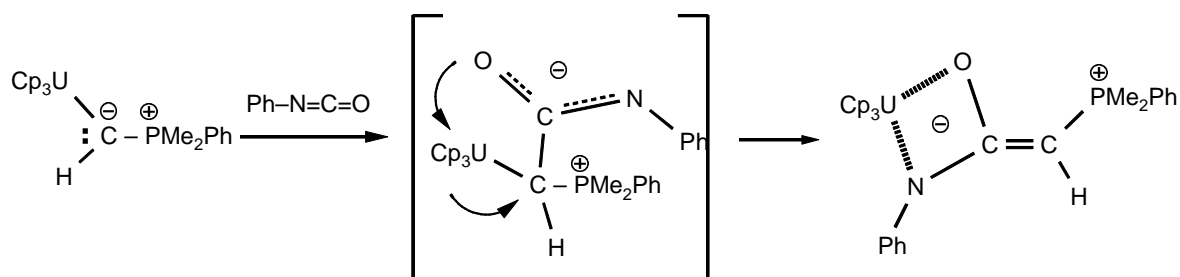
Nachdem die Reaktivität der Verbindung  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  mit  $\text{Ph}_2\text{CCO}$  und  $\text{CS}_2$  näher untersucht und die bestimmenden Faktoren für die Produktselektivität gefunden wurden, stellte sich die Frage nach dem Verlauf der Addition von Isocyanaten an das metallierte Phosphorylid **19**.

Für metallfreie Phosphorylide stellt ein Protonentransfer im gebildeten Betain den bevorzugten Reaktionsweg dar (Schema 101). Ist ein Protonentransfer ausgeschlossen, bilden sich aus dem Betain durch Wittig-Reaktion die entsprechenden Ketenimine [146, 195, 196, 197].



**Schema 101.** In Abhängigkeit von  $\text{R}'$  bilden sich Ketenimine oder carbonyl-stabilisierte Phosphorylide.

Durch Untersuchungen von *J. W. Gilje* zum Additionsverhalten von PhNCO an Phosphorylidkomplexe des Urans war bekannt, daß der Sauerstoff des gebildeten Betains mit entsprechend oxophilen Metallzentren unter intramolekularer Verdrängung des Phosphorylids reagiert (Schema 102) [198].



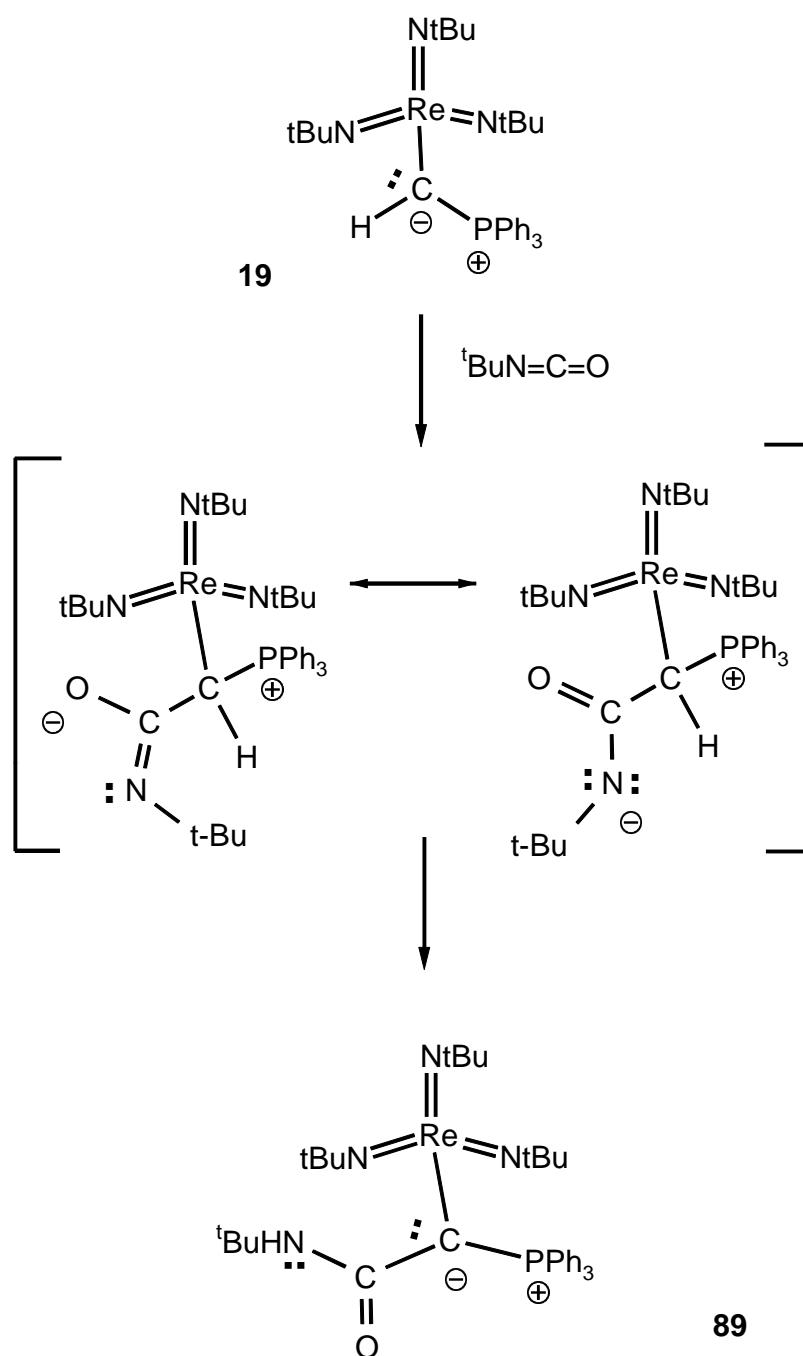
**Schema 102.** Umsetzung mit PhNCO nach *Gilje* [198].

Es galt zu klären, ob und wie sich die Reaktion von Isocyanaten mit  $\alpha$ -metallierten Phosphoryliden von der Reaktion mit metallfreien Phosphoryliden unterscheidet.

Das Additionsprodukt wird laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrolle des Reaktionsverlaufes selektiv gebildet. Es bildet sich ein metastabiles Zwischenprodukt, das sich bei Raumtemperatur unter H-Übertragung zum Endprodukt **89** stabilisiert (Schema 103). Das metastabile Produkt stellt wahrscheinlich das im ersten Schritt der Reaktion gebildete Betain dar. Nach der anfänglichen Addition des Kohlenstoffnukleophils an das elektrophile Kohlenstoffatom sind im entstandenen Betain nur zwei vergleichsweise „harte“ Nukleophile vorhanden. Das Zwischenprodukt stabilisiert sich daher nicht durch die elektrophile Übertragung der „weichen Säure“  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]^+$  sondern der „harten Säure“  $\text{H}^+$  auf das Stickstoffatom. Die Übertragung verläuft so langsam, daß im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum das Signal für das Betain bei 17.5 pm detektiert werden kann.

Die Reaktivität des  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]$ -substituierten Phosphorylids gegenüber Isocyanaten unterscheidet sich also nicht von der metallfreier Ylide.





**Schema 103.** Darstellung von **89**.

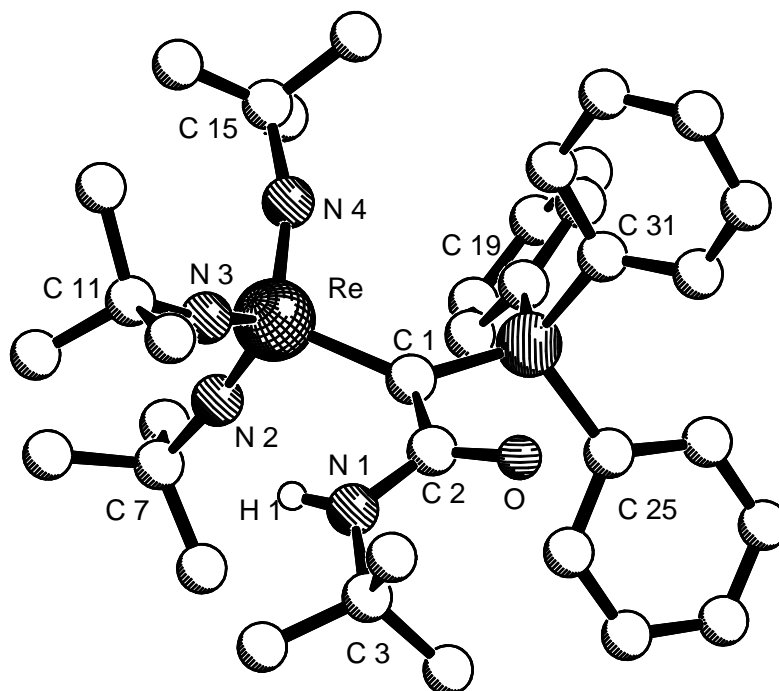
#### 5.4.1 Die Molekülstruktur von **89**

Durch langsames Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  konnten aus einem Toluol/Pentan-Gemisch geeignete Einkristalle für eine Strukturanalyse gewonnen werden.

In der asymmetrischen Einheit des vermessenen Kristalls befinden sich zwei Moleküle der Verbindung **89**. Wenn man beide Moleküle hinsichtlich ihrer strukturellen Parameter (Tabelle

24) vergleicht, fällt auf, daß eine erhebliche Abweichung bezüglich der Bindungslängen um das Metallzentrum besteht.

Dabei kommt Molekül **89A** innerhalb der in dieser Arbeit vorgestellten Molekülstrukturen von  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]$ -gebundenen Phosphoryliden eine Sonderrolle zu. In diesem Molekül korrespondiert eine extrem kurze mittlere  $\text{Re}=\text{N}_{\text{Imido}}$ -Bindung ( $\varnothing$  167.9 pm) *nicht* mit einer langen  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-Re}$ -Bindung. Stattdessen wird eine überraschend kurze  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-Re}$ -Bindung von 203.6 pm gefunden.



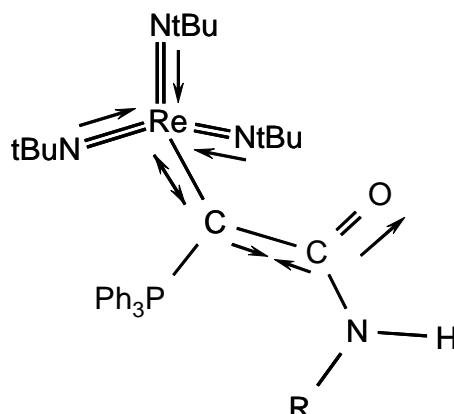
### Molekülstruktur von 89A

Der Durchschnittswert der  $\text{Re}=\text{N}_{\text{Imido}}$ -Bindung in Molekül **89A** ist sogar noch um 3.5 pm kürzer als der von *G. Wilkinson et al.* für  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{Cl}]$  gefundene ( $\varnothing \text{Re}=\text{N}_{\text{Imido}} = 171.7$  pm). Das in der Elementarzelle enthaltene Molekül **89B** gibt dagegen den bisher aufgezeigten Trend der miteinander korrespondierenden Länge der durchschnittlichen  $\text{Re}=\text{N}_{\text{Imido}}$ - und der  $\text{C}_{\text{Ylid}}\text{-Re}$ -Bindung sehr gut wieder. Durch den Amidoacyl-Substituenten am Phosphorylid und den dadurch verminderten  $\pi$ -Donorcharakter des Ylidliganden verkürzt sich die durchschnittliche  $\text{Re}=\text{N}$ -Bindung auf 171.9 pm (Schema 104).

<i>Molekül 89A</i>		<i>Molekül 89B</i>	
<b>Bindung</b>	<b>Länge in pm</b>	<b>Bindung</b>	<b>Länge in pm</b>
C(1)-Re(1)	203.6(11)	C(40)-Re(2)	207.6(11)
C(1)-C(2)	145.2(13)	C(40)-C(41)	145.7(13)
C(1)-P(1)	172.5(10)	C(40)-P(2)	171.5(10)
C(2)-O(1)	125.2(11)	C(41)-O(2)	125.4(12)
C(2)-N(1)	136.9(12)	C(41)-N(5)	133.9(12)
Re(1)-N(2)	165.5(12)	Re(2)-N(6)	172.4(9)
Re(1)-N(3)	168.7(9)	Re(2)-N(7)	171.4(10)
Re(1)-N(4)	169.5(10)	Re(2)-N(8)	172.0(10)
(Ø) Re(1)-N	167.9	(Ø) Re(2)-N	171.9
P(1)-C(19)	181.4(10)	P(2)-C(60)*	180.6(11)
P(1)-C(25)	181.5(11)	P(2)-C(66)	181.8(11)
P(1)-C(31)*	181.0(10)	P(2)-C(72)	180.5(10)
N(2)-C(7)	145.9(19)	N(6)-C(46)	144.4(14)
N(3)-C(11)	144.0(14)	N(7)-C(50)	148.5(17)
N(4)-C(15)	146.1(14)	N(8)-C(54)	145.7(14)
<b>Bindungswinkel</b>	<b>Wert in °</b>	<b>Bindungswinkel</b>	<b>Wert in °</b>
Σ Winkel um C(1)	359.1	Σ Winkel um C(40)	359.9
C(2)-C(1)-P(1)	106.9(7)	C(41)-C(40)-P(2)	108.0(8)
P(1)-C(1)-Re(1)	127.2(5)	P(2)-C(40)-Re(2)	127.1(5)
C(2)-C(1)-Re(1)	125.0(7)	C(41)-C(40)-Re(2)	124.8(7)
C(1)-Re(1)-N(2)	107.1(5)	C(40)-Re(2)-N(6)	109.7(4)
C(1)-Re(1)-N(3)	105.5(4)	C(40)-Re(2)-N(7)	107.9(4)
C(1)-Re(1)-N(4)	109.2(4)	C(40)-Re(2)-N(8)	105.3(4)
C(1)-P(1)-C(19)	113.3(5)	C(40)-P(2)-C(60)*	115.7(5)
C(1)-P(1)-C(25)	112.3(5)	C(40)-P(2)-C(66)	113.9(5)
C(1)-P(1)-C(31)*	115.9(5)	C(40)-P(2)-C(72)	111.7(5)
C(1)-C(2)-O(1)	121.6(9)	C(40)-C(41)-O(2)	118.5(9)
C(1)-C(2)-N(1)	118.2(9)	C(40)-C(41)-N(5)	120.9(10)
O(2)-C(2)-N(1)	120.2(8)	O(2)-C(40)-N(5)	120.6(9)
P(1)-C(1)-C(2)-O(1)	13.9(12)	P(2)-C(40)-C(41)-O(2)	11.7(12)
P(1)-C(1)-C(2)-N(1)	163.2(7)	P(2)-C(40)-C(41)-N(5)	166.4(8)
Re(1)-C(1)-C(2)-O(1)	155.8(7)	Re(2)-C(40)-C(41)-O(2)	168.3(7)
Re(1)-C(1)-C(2)-N(1)	27.1(13)	Re(2)-C(40)-C(41)-N(5)	13.6(14)

**Tabelle 24.** Die wichtigsten Bindungslängen und –winkel von **89A** und **89B**; Der „unique substituent“ ist mit \* gekennzeichnet.

Die  $C_{Ylid}$ -Re-Bindung ist durch den  $\pi$ -Akzeptorcharakter der Amidoacylfunktion auf 207.6 pm gegenüber dem  $C_{Ylid}$ -Re-Abstand in  $[Re(N^tBu)_3\{CH=PPh_3\}]$  (193.1 pm) verlängert.



**Schema 104.** In **89A** korreliert die Verkürzung der durchschnittlichen  $Re=N_{Imido}$ -Bindungslänge mit mehreren Bindungslängenveränderungen.

Das Metallzentrum in Molekül **89B** ist tetraedrisch von drei Imido- und einem Ylidliganden koordiniert. Die Geometrie um das ylidische Kohlenstoffatom ist annähernd planar, wie die Winkelsumme ( $359^\circ$ ) und der Diederwinkel ( $Re(2)-C(40)-C(41)-O = 168.3^\circ$ ) beweisen.

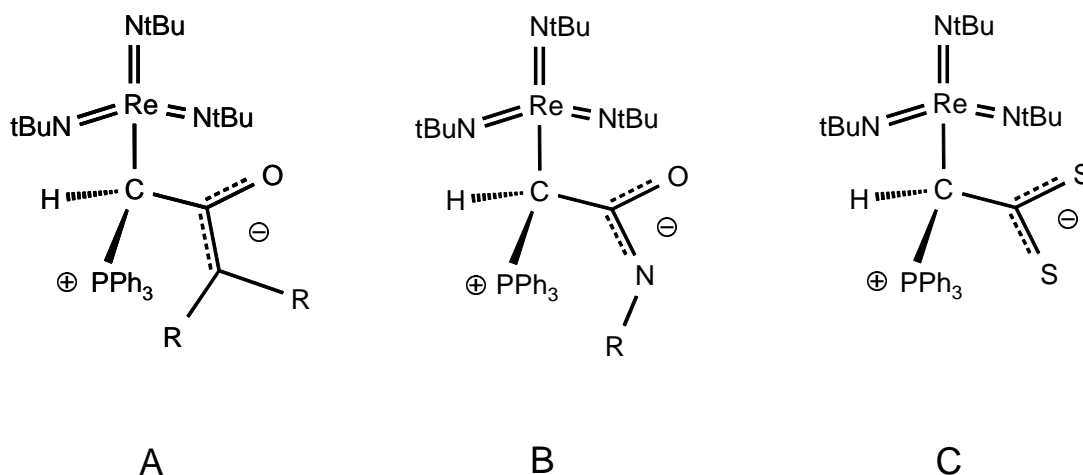
Durch die Standardabweichung von mehr als einem Picometer kann keine endgültige Aussage über den Einfluß des Amidsubstituenten auf die  $P-C_{aryl}$ -Bindungen der Phosphoniumgruppe getroffen werden. Die Bindungslänge von 171.5(10) pm zwischen  $C_{Ylid}$ -Atom und P-Atom ist gegenüber dem Ausgangskomplex  $[Re(N^tBu)_3\{CH=PPh_3\}]$  (167.8 pm) aufgeweitet. Der Amidoacyl-Substituent ist nicht ideal koplanar mit der durch die Atome P-C-Re gebildeten Ebene. Die Bindung zwischen C(40) und C(41) ist mit 145.2 pm gegenüber einer C–C-Einfachbindung (154 pm) verkürzt, was für ein konjugiertes Bindungssystem mit dem  $C_{Ylid}$ -Atom spricht.

#### 5.4.2 Fazit

Die Addition von t-Butylisocyanat an  $[Re(N^tBu)_3\{CH=PPh_3\}]$  verläuft unter dem nukleophilen Angriff des metallierten Phosphorylids auf das elektrophile Kohlenstoffatom des Isocyanats. Das dadurch entstehende Betain reagiert anschließend unter Deprotonierung des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms des Phosphorylids zum metallierten Phosphorylid **89**. Dabei verläuft die Protonenübertragung bei Raumtemperatur so langsam, daß das Betain im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum detektiert werden kann.

### 5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Addition von Heterokumulenen an $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$

Es wurden die Reaktionen von drei verschiedenen Heterokumulenen ( $\text{CS}_2$ ,  $^t\text{BuNCO}$ ,  $\text{Ph}_2\text{CCO}$ ) mit  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  (**19**) untersucht. Es wurde festgestellt, daß der Verlauf der Reaktionen durch die Wechselwirkungen der gebildeten Betaine mit dem Metallzentrum entscheidend beeinflußt wird.



Das Komplexfragment  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]^+$  erweist sich als eine, im Sinne des Pearson-Konzeptes (HSAB-Konzept), weiche Metallsäure. Deshalb reagieren nur das weiche Schwefelnukleophil (in C) und das nukleophile Enolat-Kohlenstoffatom (in A) mit dem Metallzentrum. Der Sauerstoff als hartes Nukleophil geht in A keine Wechselwirkungen mit dem weichen Metallzentrum ein.

In dem durch die Addition von t-Butylisocyanat an das metallierte Phosphorylid gebildeten Betain (B) sind mit Sauerstoff und Stickstoff nur zwei als „chemisch hart“ einzuschätzende nukleophile Zentren vorhanden, so daß eine Übertragung der „harten Säure“  $\text{H}^+$  vom  $\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Atom zum Stickstoffatom stattfindet.



---

# Zusammenfassung

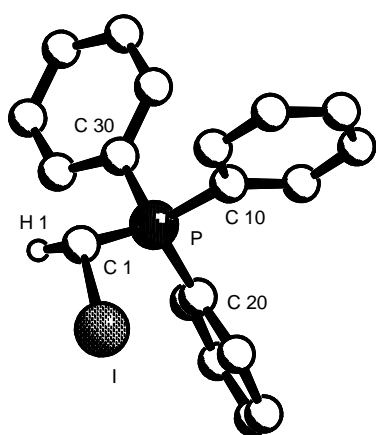
---

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß von verschiedenen Substituenten auf das Bindungsgerüst und die Reaktivität von Phosphoryliden untersucht. Dabei befaßt sich **Kapitel A** mit der Struktur von und den Bindungsverhältnissen in Phosphoryliden der allgemeinen Form  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CRR}'$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{Me}_3\text{Si}, \text{Me}_3\text{Sn}, \text{I}, [\text{CpTiCl}_2]$  und  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]$ ).

Im **Kapitel B** wird der Einfluß der verschiedenen Substituenten  $\text{R}$  und  $\text{R}'$  auf die Reaktivität von Phosphoryliden in Transmetallierungsreaktionen, einer neuen Allensynthese durch bismetallierte Phosphorylide sowie in Cyclometallierungsreaktionen und C-C-Knüpfungsreaktionen an Übergangsmetallzentren untersucht.

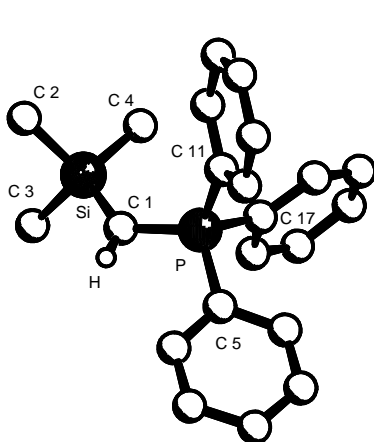
## Kapitel A Substituenteneffekte auf Struktur und Bindungsverhältnisse

Es gelang, von den drei unten abgebildeten Phosphoryliden  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  und  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  Kristallstrukturanalysen anzufertigen.



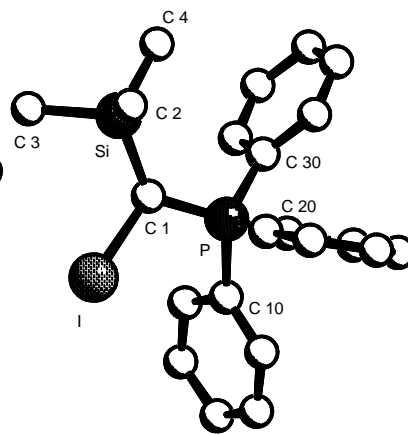
1

C 1 - P 169.9(3) pm  
C 1 - I 212.2(3) pm



5

C 1 - P 167.0(2) pm  
C 1 - Si 181.5(2) pm



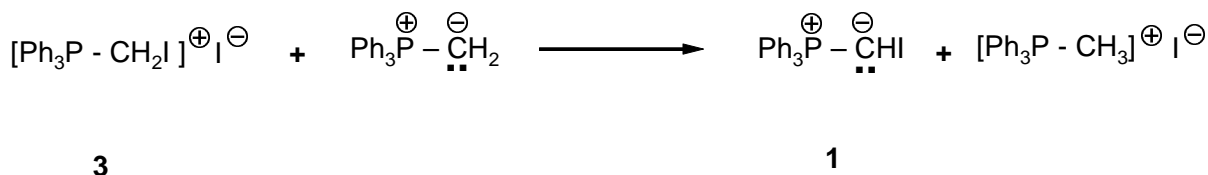
10

C 1 - P 170.1(4) pm  
C 1 - Si 185.5(5) pm  
C 1 - I 214.1(4) pm

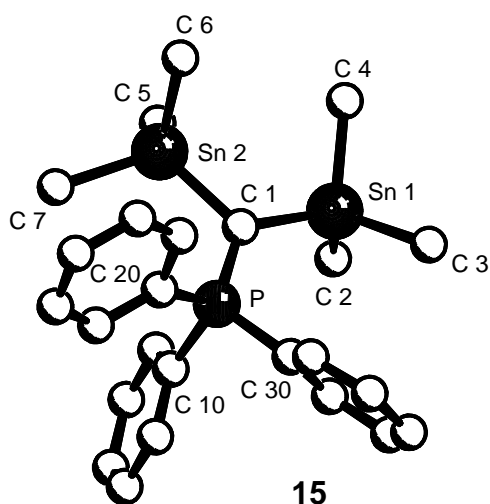
Aus MP2-Rechnungen für Modellsubstanzen, die von *H. Hermann* aus der Arbeitsgruppe *Prof. G. Boche* durchgeführt wurden, ließen sich zusätzlich detaillierte Informationen über Bindungspolaritäten, Hybridisierungen und Orbitalbesetzungen gewinnen. Ein  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituent stabilisiert das ylidische Bindungsgerüst in Phosphoryliden außergewöhnlich stark. Das läßt sich auf die besonders starke Wechselwirkung des  $\sigma$ -Donors und  $\pi$ -Akzeptors

(Me<sub>3</sub>Si-) mit dem ylidischen Bindungssystem zurückführen. Das starke  $\pi$ -Akzeptorverhalten des Me<sub>3</sub>Si-Substituenten führt zu einer Deaktivierung des entsprechenden Phosphorylids, da die Nukleophilie des ylidischen C-Atoms verringert wird.

Durch eine klassische Umylidierungsreaktion läßt sich die stabilisierende Wirkung des Iodsubstituenten auf Phosphorylide anschaulich nachweisen.



Das Gleichgewicht der Deprotonierungsreaktion zeigt, daß der Iodsubstituent im Vergleich zum Proton einen stärker stabilisierenden Einfluß auf das phosphoniumstabilisierte Carbanion des Phosphorylids ausübt. Sonst würde das Gleichgewicht auf der linken Seite der Säure-Base-Reaktion (s.o.) liegen.

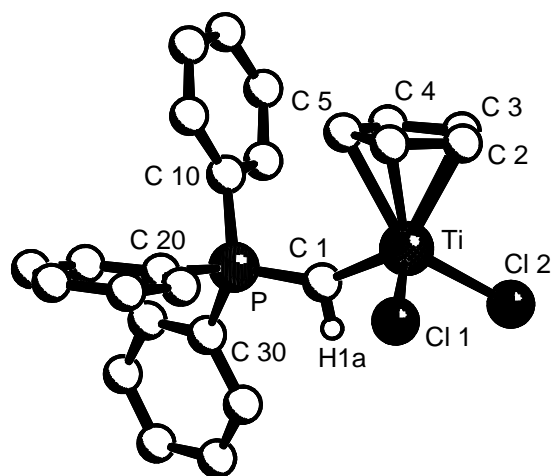


C 1 - P	166.3 (5) pm
C 1 - Sn 1	210.5 (5) pm
C 1 - Sn 2	211.7 (5) pm

Der  $\pi$ -Donorcharakter des Ylid-Liganden wird durch die sehr kurze Ti-C<sub>Ylid</sub>-Bindung (192.4 pm) und die Aufweitung der Ti-Cl-Bindungen von 222.4 pm in [CpTiCl<sub>3</sub>] auf durchschnittlich 230.7 pm im Komplex [CpTiCl<sub>2</sub>{CH=PPh<sub>3</sub>}] deutlich.

Es konnte gezeigt werden, daß der Me<sub>3</sub>Sn-Substituent in Ph<sub>3</sub>P=C(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **15** nur geringe  $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem ylidischen Kohlenstoffatom eingeht. Die C<sub>Ylid</sub>-Sn-Bindungslängen sind daher nicht signifikant gegenüber C-Sn-Einfachbindungen verkürzt.

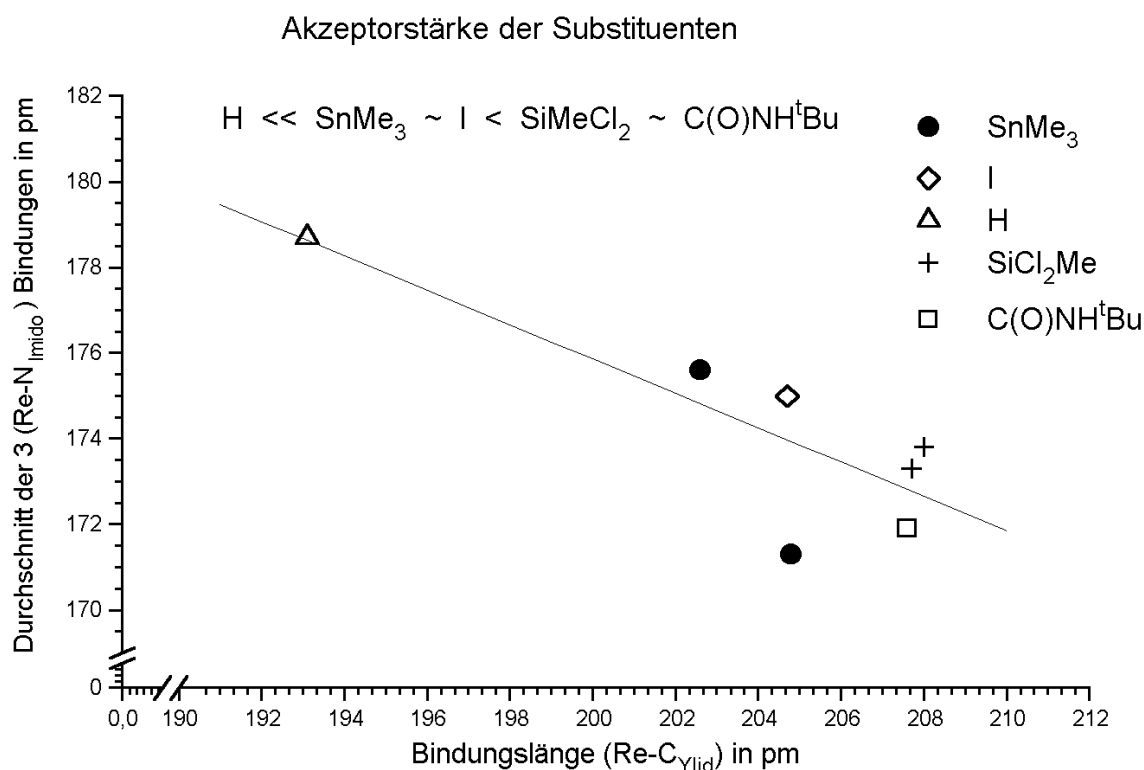
Starke  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Metall und C<sub>Ylid</sub>-Atom sind dagegen im Komplex [CpTiCl<sub>2</sub>{CH=PPh<sub>3</sub>}] festzustellen.



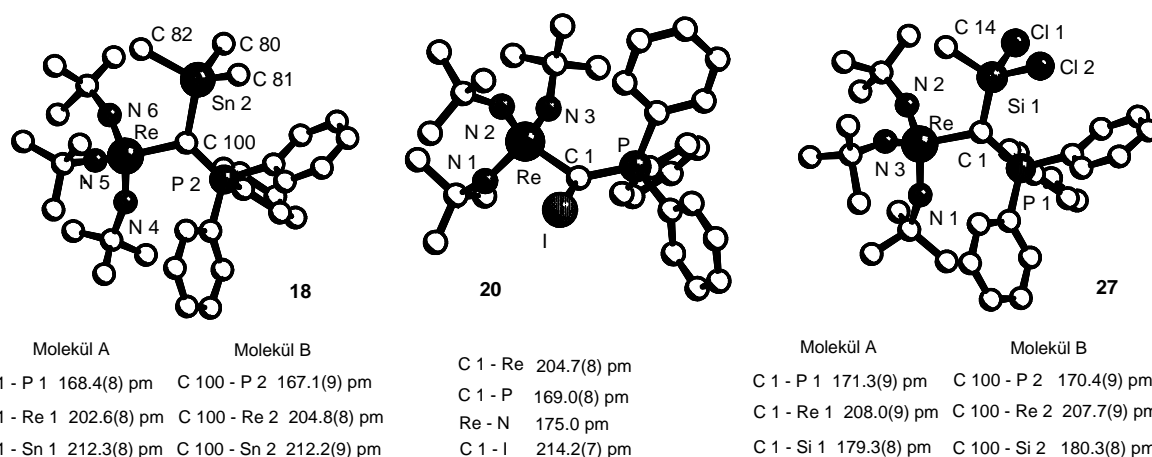
C 1 - Ti	192.4(5) pm	Ti - Cl 1	231.4(2) pm
C 1 - P	170.7(5) pm	Ti - Cl 2	229.7(2) pm



Durch den Vergleich der  $\text{Re-C}_{\text{Ylid}}$ - mit den  $\text{Re-N}_{\text{Imido}}$ -Bindungslängen verschiedener Phosphorylide des Typs  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{R})=\text{PPh}_3\}]$  gelang es, eine qualitative Abschätzung der  $\pi$ -Akzeptorstärke der Substituenten R ( $\text{R} = \text{H}, \text{I}, \text{SnMe}_3, \text{SiMeCl}_2, \text{C}(\text{O})\text{NH}^t\text{Bu}$ ) vorzunehmen.



**Abb. 17** Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen  $\text{Re-C}_{\text{Ylid}}$ - und  $\text{Re-N}_{\text{Imido}}$ -Bindungslängen in Komplexen des Typs  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{R})=\text{PPh}_3\}]$ . Für  $\text{R} = \text{Me}_3\text{Sn}$ - bzw.  $\text{R} = \text{MeCl}_2\text{Si}$ - sind zwei Moleküle pro asymmetrische Einheit im Kristall beobachtet worden.



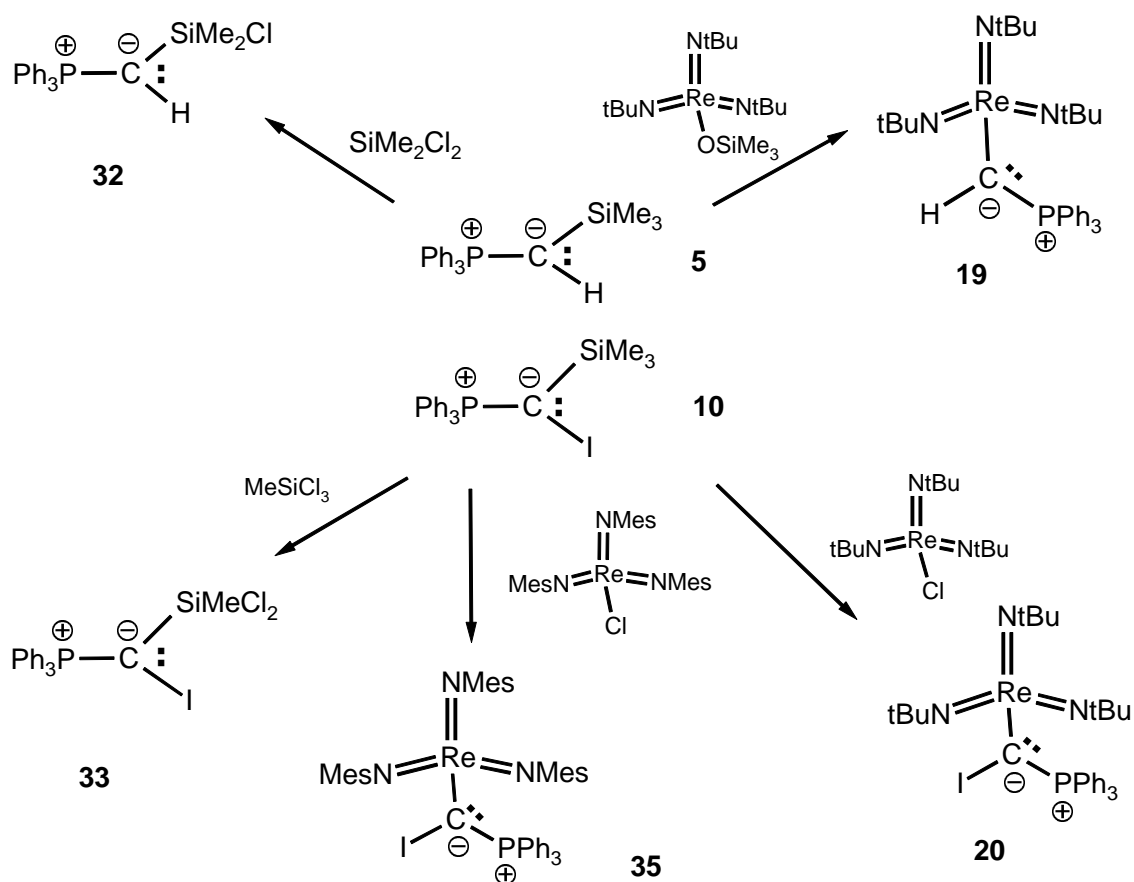
Es läßt sich ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen den  $\text{Re-C}_{\text{Ylid}}$ - und den  $\text{Re-N}_{\text{Imido}}$ -Bindungslängen in Komplexen des Typs  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{R})=\text{PPh}_3\}]$  feststellen.

## Kapitel B Untersuchungen zur Reaktivität von $\alpha$ -metallierten Phosphoryliden

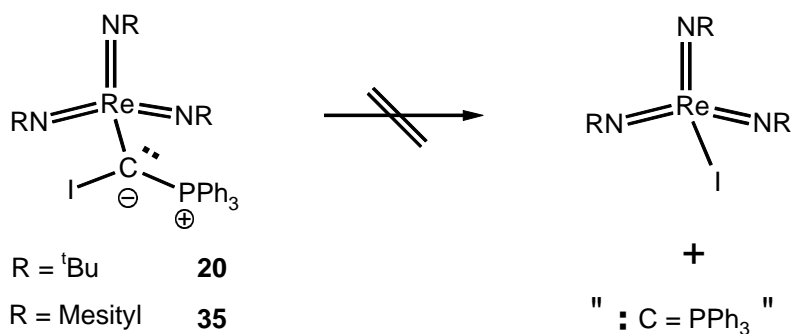
### Transmetallierungen

Der relative, stabilisierende Einfluß von Silyl-, Stannyl- und  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]$ -Substituenten auf Phosphorylide läßt sich durch Substitutionsreaktionen bestimmen. Diese entsprechen einem Metall-Metall-Austausch, bzw. einer Transmetallierung an dem phosphoniumstabilisierten Carbanion (Phosphorylid).

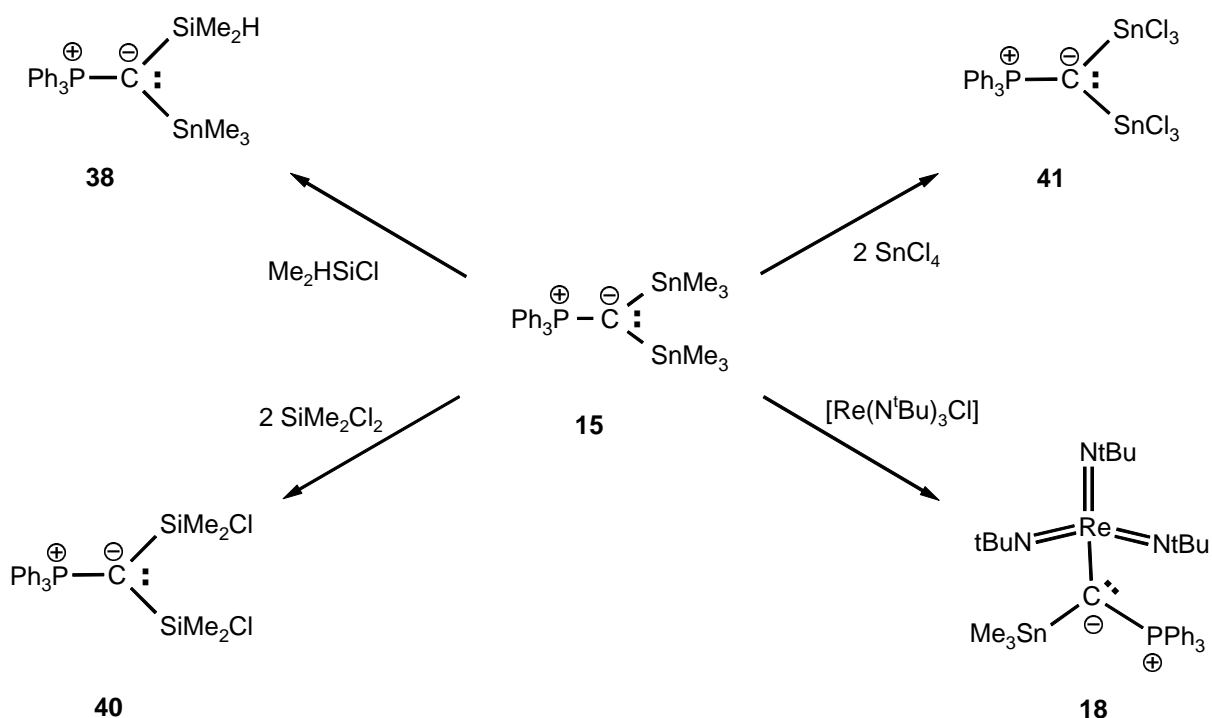
Dabei gelang es erstmals, selektiv eine  $\text{Me}_3\text{Si}$ - gegen eine  $\text{Me}_2\text{ClSi}$ -Gruppe durch eine „Umsilylierungsreaktion“ auszutauschen. Der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituent läßt sich ebenfalls gegen das  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]$ -Komplexfragment austauschen, wobei die Komplexe **19**, **20** und **35** entstehen.



Die entstandenen Carbenoide **20** und **35** erweisen sich als sehr stabil und zersetzen sich bis  $110^\circ\text{C}$  nicht.



Nach dem Prinzip des Metall-Metall-Austauschs ließen sich die Verbindungen **18**, **38**, **40** und **41** aus dem bismetallierten Ylid  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  (**15**) herstellen.

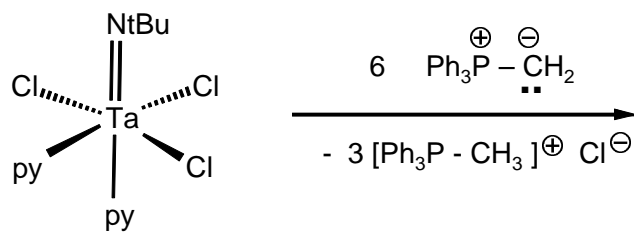


Dies sind die ersten bekannten Beispiele für eine erfolgreiche Transmetallierung an stannylsubstituierten Phosphoryliden.

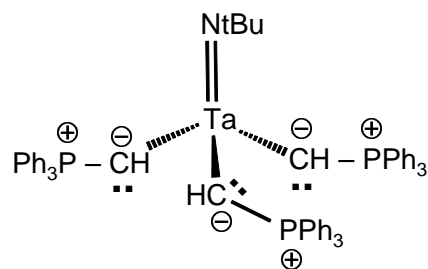
### Cyclometallierungen

Durch die ausgeprägten  $\pi$ -Donor-Eigenschaften von Phosphorylid-Liganden gelang es im Komplex  $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}_3]$  (**53**), ein tetraedrisch koordiniertes Ta(V)-Metallzentrum zu stabilisieren. Auf Grund von starken  $\pi$ -Wechselwirkungen sind die drei Ta-C<sub>Ylid</sub>-Abstände zwischen dem Metall und den Phosphorylidliganden in **53** verkürzt.

$[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}_3]$  ist dem literaturbekannten Komplex  $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NMe}_2)_3]$  in Bezug auf die Metall-Ligand-Bindungsverhältnisse sehr ähnlich.

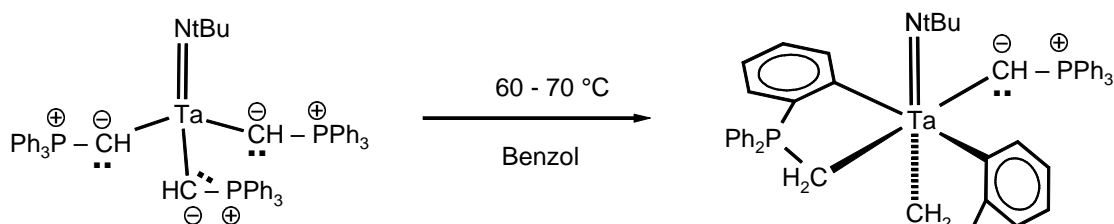


52



53

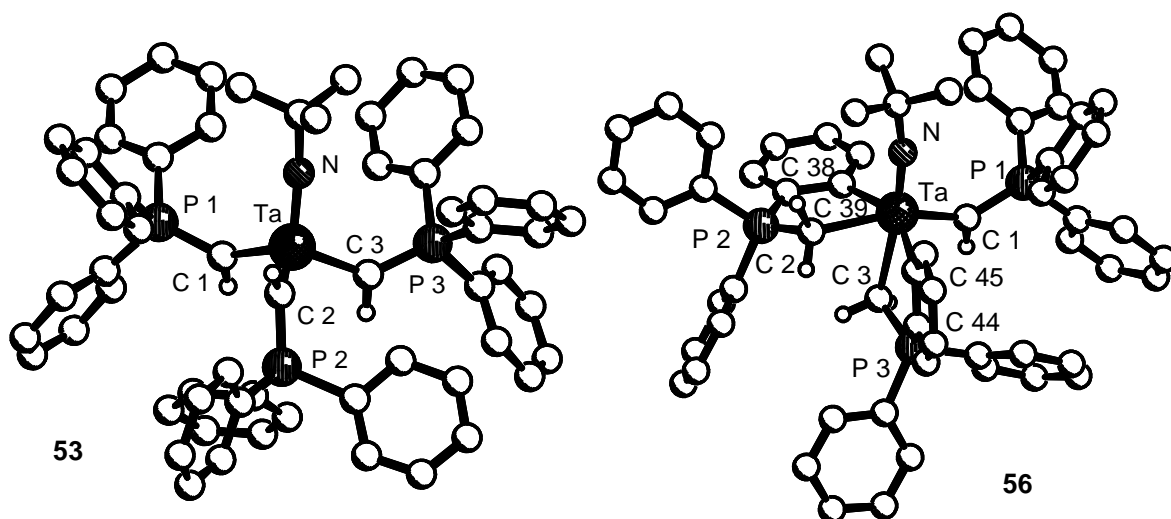
Beim Erwärmen einer Lösung von  $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}_3]$  (**53**) wurde eine Cyclometallierungsreaktion unter C-H-Aktivierung an zwei Ylidliganden beobachtet.



53

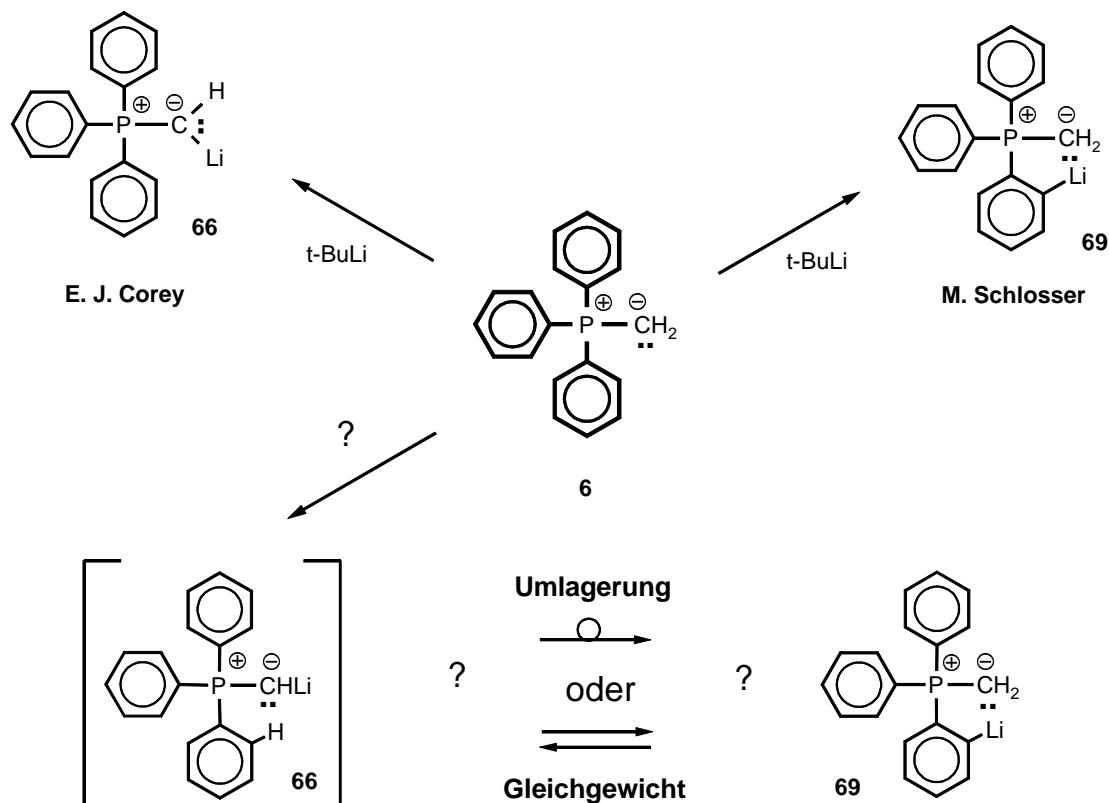
56

Die Struktur des neu entstandenen Komplexes  $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{(\text{CH}_2\text{-PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4))_2\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  (**56**) konnte durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden.

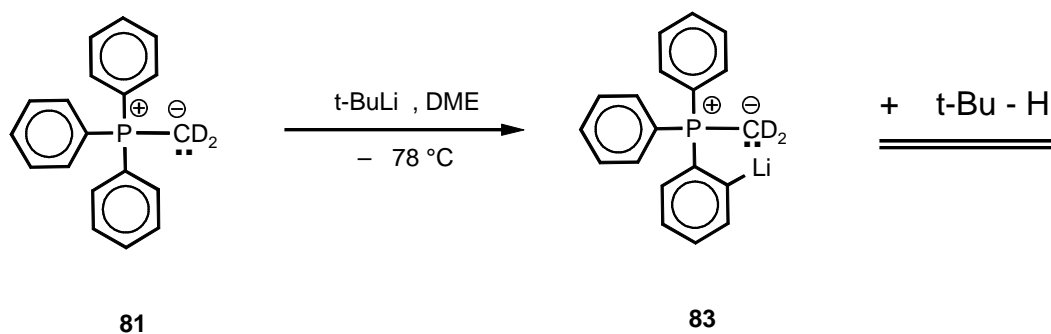


Molekül A		Molekül B					
Ta 1 - N 1	178.7(6) pm	Ta 2 - N 2	177.2(6) pm	Ta - N	177.9(7) pm	Ta - C 3	247.4(9) pm
Ta 1 - C 1	205.9(10) pm	Ta 2 - C 62	205.9(9) pm	Ta - C 1	210.3(14) pm	Ta - C 39	227.1(7) pm
Ta 1 - C 2	209.7(8) pm	Ta 2 - C 63	210.1(8) pm	Ta - C 2	243.3(9) pm	Ta - C 45	227.8(8) pm
Ta 1 - C 3	208.5(7) pm	Ta 2 - C 64	208.6(8) pm				

Durch diese offensichtlich mögliche Transformation einer M-CHPPh<sub>3</sub>-Bindungsfunktionalität inspiriert, wurde die Aufklärung der seit den 80'er Jahren bestehenden Corey-Schlosser-Kontroverse über die Möglichkeit einer direkten  $\alpha$ -Lithiierung von Phosphoryliden in Angriff genommen. Eine endgültige Klärung des Reaktionsverlaufes gelang damals auf Grund widersprüchlicher spektroskopischer und synthetischer Ergebnisse nicht. Es galt, die Möglichkeit eines Gleichgewichts oder einer Umlagerung von **66** in **69** experimentell zu untersuchen.



Der Verlauf der Reaktion wurde NMR-spektroskopisch durch die Verwendung von deuteriertem Ph<sub>3</sub>P=CD<sub>2</sub> aufgeklärt. Eine Umlagerung oder ein Gleichgewicht konnten ausgeschlossen werden. Das Ylid **81** wird in ortho-Position eines Phenylrings metalliert.



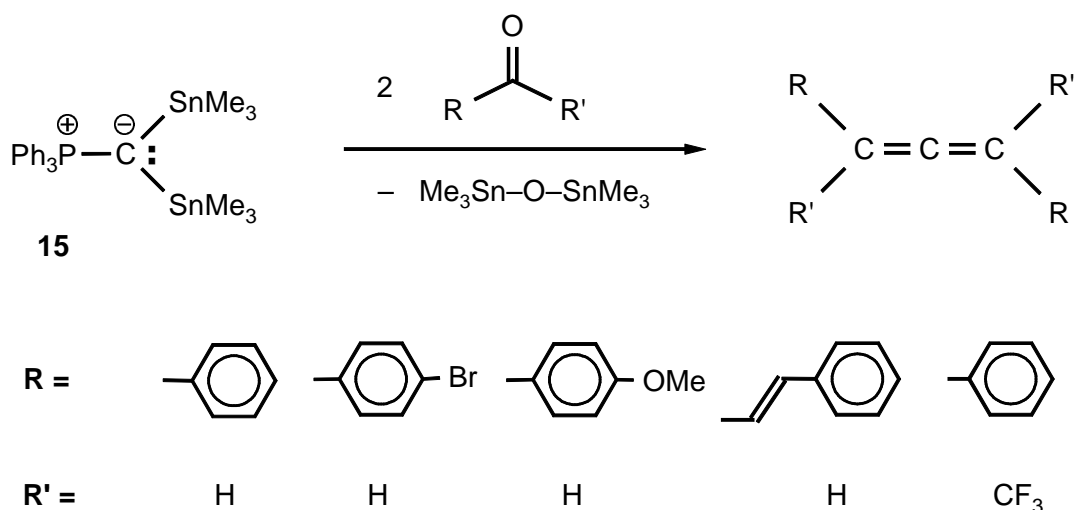
Durch den Vergleich mit der kinetisch gesteuerten ortho-Metallierung an aromatischen Carbamaten und Amiden konnte der Mechanismus der oben abgebildeten Reaktion erklärt werden.

## C-C-Knüpfungsreaktionen

### 1. Allensynthesen

Um das synthetische Potential von  $\alpha$ -metallierten Phosphoryliden in C-C-Knüpfungsreaktionen zu untersuchen und die dirigierenden Eigenschaften von verschiedenen Metallsubstituenten auf den Verlauf von Reaktionen mit Elektrophilen zu verstehen, wurden Reaktionen mit Aldehyden und Heterocumulenen durchgeführt.

Dabei erwies sich  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  als ein gutes Synthon für einen  $\text{C}^4$ -Baustein. Das Reagenz konnte erfolgreich für die Kupplung von Aldehyden und Ketonen zu Allenen verwendet werden.

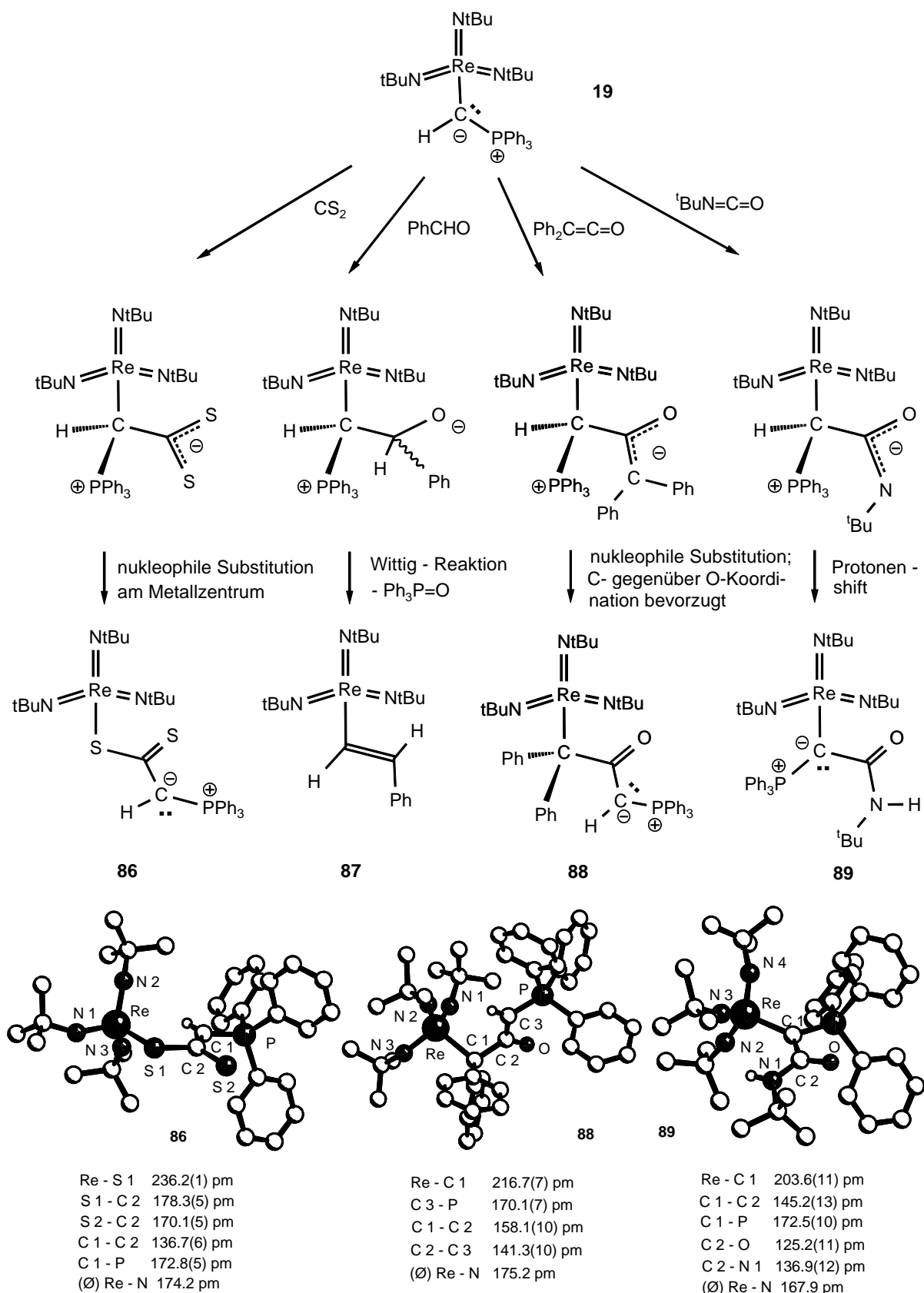


Die Ausbeuten der Reaktionen sind stark vom Restwassergehalt der Carbonylverbindungen und der thermischen Stabilität der Allene abhängig und betragen zwischen 35 und 75 %.

### 2. Reaktionen mit Heterocumulenen und Aldehyden

Durch Reaktionen des übergangsmetallsubstituierten Phosphorylids  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  mit  $\text{CS}_2$ ,  $^t\text{BuNCO}$ ,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  und Aldehyden konnte das Komplexfragment  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3]$  als eine oxophobe und im Sinne des HSAB Konzepts (Hard/Soft - Acid/Base) chemisch weiche Lewisäure charakterisiert werden. Das  $\text{M}^{\text{VII}}$ -Metallzentrum wird durch drei Imidoliganden stabilisiert und ist durch die starken  $\sigma$ ,  $2\pi$ -Donoren  $[\text{NR}]^{2-}$  gegenüber harten Nukleophilen

relativ inert. Das Metallzentrum reagiert bevorzugt mit weichen, polarisierbaren Nukleophilen wie dem Dithiocarboxylat oder dem Kohlenstoffatom des Ketenenolats.



---

# Experimenteller Teil

---

## Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeitsvorgänge wurden, soweit nicht ausdrücklich anders erwähnt, in Schlenkrohrtechnik unter einer Schutzgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon (Trocknung mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Granulat) in heiß zusammengesetzten und im Ölpumpenvakuum abgekühlten Glasapparaturen durchgeführt. Die Probenvorbereitung für die Spektroskopie sowie die längerfristige Aufbewahrung und Einwaage oxidations- bzw. feuchtigkeitsempfindlicher Ausgangsverbindungen erfolgte in einer Glovebox (Typ MB 150B G-I, Fa. Braun) unter einer nachgereinigten Stickstoffatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden unter Schutzgasatmosphäre getrocknet und über aktiviertem Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) aufbewahrt.

## Spektroskopische Methoden

Die Aufnahme der **Kernresonanzspektren** erfolgte an folgenden Geräten am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg bei den unten angegebenen Meßfrequenzen:

- Bruker ARX 200 :  $^1\text{H}$  (200.1 MHz),  $^{31}\text{P}$  (81.0 MHz),  $^{13}\text{C}$  (50.3 MHz).
- Bruker AMX 300 :  $^1\text{H}$  (300.1 MHz),  $^{13}\text{C}$  (75.4 MHz).
- Bruker AMX 400 :  $^1\text{H}$  (400.1 MHz),  $^{13}\text{C}$  (100.6 MHz),  $^{31}\text{P}$  (162.0 MHz).
- Bruker DRX 400:  $^1\text{H}$  (400.1 MHz),  $^{13}\text{C}$  (100.6 MHz),  $^{31}\text{P}$  (162.0 MHz).  
 $^7\text{Li}$  (155.04 MHz),  $^{119}\text{Sn}$  (149.21 MHz),  $^{29}\text{Si}$  (79.5 MHz)  
 $^2\text{H}$  (61.4 MHz).
- Bruker AMX 500:  $^1\text{H}$  (500.1 MHz),  $^{13}\text{C}$  (125.8 MHz),  $^{31}\text{P}$  (203.0 MHz).

Alle aufgeführten  $^2\text{D}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren wurden protonen Breitbandentkoppelt gemessen.  $^{29}\text{Si}$ -Spektren wurden durch DEPT-Pulssequenzen aufgenommen. Soweit nicht anders vermerkt, erfolgten die Messungen bei Raumtemperatur.



Die Zuordnung für  $\underline{\text{CH}_3}$ -,  $\underline{\text{CH}_2}$ -,  $\underline{\text{CH}}$ - und  $\underline{\text{C}}_{(\text{q})}$ -Gruppen in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind auf Grund von DEPT- und Gated Decoupled-Messungen getroffen worden. Die Angabe der chemischen Verschiebung bezieht sich auf die  $\delta$ -Skala. Als Standard in den Protonenspektren dienen die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel:

$^1\text{H}$ -NMR :  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (5.32 ppm);  $\text{CDCl}_3$  (7.24 ppm);  $\text{C}_6\text{D}_6$  (7.15 ppm); DMSO (2.56 ppm); Toluol- $\text{d}^8$  (2.35 ppm); THF- $\text{d}^8$  (1.85 ppm).

Als Standards bei heteronuklearen Experimenten dienten folgende Substanzen:

$^7\text{Li}$ -NMR:  $\text{LiCl}$  (Wasser) als externer Standard (0 ppm).

$^{13}\text{C}$ -NMR:  $\text{CD}_3\text{CN}$  (1.7 ppm),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (54.2 ppm), THF (67.4 ppm),  $\text{CDCl}_3$  (77.0 ppm),  $\text{C}_6\text{D}_6$  (128.0 ppm), Toluol (20.4 ppm), DMSO (40.1 ppm).

$^{31}\text{P}$ -NMR : 85% ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externer Standard (0 ppm).

$^{29}\text{Si}$ -NMR: Tetramethylsilan als externer Standard (0 ppm).

$^{119}\text{Sn}$ -NMR: Tetramethylzinn als externer Standard (0 ppm).

Die Multiplizität und Form der Signale wird durch folgende Abkürzungen angegeben:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sex = Sextett, sep = Septett, m = Multipllett, br = breites Signal, dsep = Dublett von Septetts.

Die Aufnahme der **Infrarotspektren** erfolgte an einem Nicolet 510 FT-IR-Spektrometer. Feststoffe wurden als Nujol-Verreibung, Flüssigkeiten und Öle als Film zwischen KBr-Einkristallplatten vermessen. Zur Bezeichnung von Form, Intensität und Charakterisierung der Absorptionsbanden werden folgende Abkürzungen verwendet:

w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, br = breites Signal, v = Valenzschwingung,  $\delta$  = Deformationsschwingung.

Die **massenspektroskopischen Untersuchungen (EI-MS)** von Metallkomplexen und organischen Verbindungen wurden an einem Varian MAT CH 7-Spektrometer (Elektronenstoßionisation (EI) bei 70 eV) am Fachbereich Chemie der Universität Marburg durchgeführt. Die angegebenen m/z-Werte bezeichnen die Signale die sich auf Grund der größten natürlichen Häufigkeit der Isotope ergeben. Das Isotopenmuster der angegebenen

charakteristischen Signale steht jeweils in Einklang mit deren natürlicher Isotopenverteilung (Berechnung mit Hilfe des Simulationsprogramm PC 8086 von Finnigan).

**Elementaranalysen:** Die Verbrennungsanalysen wurden in der zentralen Abteilung für Routineanalytik des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg an einem CHN-Rapid-Elementanalysator der Fa. Heraeus durchgeführt.

**Schmelzpunkte** wurden mit einer Schmelzpunktapparatur B-540 der Fa. Büchi bestimmt. Die angegebenen Temperaturen sind nicht korrigiert.

**Kristallstrukturanalysen:** Die Datensammlungen erfolgten an einem Stoe IPDS, einem Enraf-Nonius CAD 4 und einem Siemens P4 Diffraktometer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg. Die Strukturlösungen und Verfeinerungen erfolgten in der Arbeitsgruppe durch Fr. Dipl.-Chem. A. Schorm.

**Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:**

$[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{Cl}]$  [109, 110];  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  /  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  nach [87];  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  [26, durch Deprotonierung von  $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_3]^{(+)} \text{I}^{(-)}$  mit  $\text{NaNH}_2$  in Toluol];  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CD}_2$  [analog zu  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  durch Deprotonierung von  $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CD}_3]^{(+)} \text{I}^{(-)}$  mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  in Benzol];  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  [26, 114];  $[\text{CpTiCl}_3]$  analog zu  $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$  [199] mit anschließender Sublimation.

Diphenylketen,  $[\text{Re}(\text{NMes})_3\text{Cl}]$  und  $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{py})_2]$  wurden von Mitgliedern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt.

Handelsübliche Chemikalien wurden direkt eingesetzt. Die verwendeten Halogensilane wurden über wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  destilliert und in Schlenkkolben mit Teflonventil aufbewahrt.

## Synthesevorschriften

Es werden auch Verbindungen aufgeführt die grundsätzlich bekannt, aber in dieser Arbeit erstmalig isoliert, bzw. analytisch beschrieben wurden. Die Verweise auf die entsprechende Literatur befindet sich neben der Nummer der entsprechenden Verbindung. Es werden ebenfalls bekannte Verbindungen mit ihren spektroskopische Daten aufgeführt, wenn sie als Abfangprodukte zum Nachweis anderer Verbindungen gedient haben.

### Darstellung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$ (1) [75]

#### a.) durch Deprotonierung von $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_2\text{I}]^+\text{T}^-$ mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$

Ein Gemenge von 0.530 g (1.00 mmol)  $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_2\text{I}]^+\text{T}^-$  und 0.183 g (1.00 mmol)  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  wird bei Raumtemperatur mit ca. 50 ml Tetrahydrofuran versetzt. Die rotbraun gefärbte Suspension wird für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der orangefarbende Rückstand mit Benzol aufgenommen und der unlösliche, farblose Feststoff von der klaren, orangeroten Lösung mit einer Glassinterfritte abgetrennt. Das Filtrat wird im Vakuum auf  $\frac{1}{4}$  des Volumens eingeeengt und mit Pentan versetzt. Das ausgefallene, orangefarbene Produkt wird auf einer Glassinterfritte gesammelt, mehrfach mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung kann aus einem Toluol / Pentan Gemisch bei  $-30^\circ\text{C}$  umgefällt werden. Es gelang Einkristalle der Verbindung aus einem 1:1 Gemisch von Toluol und Pentan zu gewinnen.

**Ausbeute:** 261 mg (0.65 mmol, 65%), quaderförmige, gelbe Kristalle

#### b.) durch Deprotonierung von $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_2\text{I}]^+\text{T}^-$ mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$

Ein Gemenge von 0.200 g (0.38 mmol)  $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_2\text{I}]^+\text{T}^-$  und 0.104 g  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  (0.38 mmol) wird mit 10 ml Benzol versetzt und für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Feststoff wird mit einer Glassinterfritte abgetrennt und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene orangefarbene Feststoff wird in einem 1:1 Gemisch von Toluol und Pentan umkristallisiert.

**Ausbeute:** 56 mg (0.14 mmol, 37%)

**C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>IP** (402.21 g/mol)

**berechnet:** C 56.74

H 4.01

**gefunden:** C 56.75

H 4.18

**Schmelzpunkt:** 119-120°C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 7.78-7.56 (m, 6 H, PPh<sub>3</sub>); 7.09-6.87 (m, 9 H, PPh<sub>3</sub>); 1.81 (d, 1 H; <sup>2</sup>J(HP) = 13.2 Hz, P=CHI).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 133.2 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 8.9 Hz, ortho C); 131.4 (d, <sup>4</sup>J(CP) = 2.7 Hz, para C); 130.2 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 85.8 Hz, ipso C); 128.7 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 11.4 Hz, meta C); -25.1 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 31.7 Hz, CHI, <sup>1</sup>J(CH) = 158 Hz, P=CHI).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 19.2 (s).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu}$  = 3050-3000  $\nu$  (C<sub>aromat.</sub>-H) br; 1583  $\delta$  (C=CH) w, 1107 s, 1095 s, 912 s, 744 s, 721 s, 709 s.

#### Kristallographische Daten:

triklin,  $P\bar{1}$ ; Z = 2; a = 880.6 (1) pm, b = 970.9 (1) pm, c = 1081.9 (8) pm;  $\alpha$  = 114.21 (6)°,  $\beta$  = 96.441 (7)°,  $\gamma$  = 98.596 (7)°; Zellvolumen: 818.6 (6) 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>; T = 203 (2) K; Restelektronendichte: [+0.379/-0.822] 10<sup>30</sup> e/ m<sup>3</sup>; wR<sub>2</sub> = 0.0688; R = 0.0251.

#### Darstellung von [Ph<sub>3</sub>P-CH<sub>2</sub>I]<sup>+</sup> I<sup>-</sup> (3) [69, 70]

Zu einer Lösung von 50 ml Diiodmethan (165.5 g, 620 mmol) in 200 ml Benzol werden 161.9 g (620 mmol) Triphenylphosphan gegeben. Die Lösung wird für 30 Tage unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird in einer Glassinterfritte gesammelt und mehrfach mit Benzol gewaschen. Der Niederschlag wird noch dreimal mit Diethylether gewaschen, so daß ein feinkörniger, farbloser Feststoff erhalten wird. Dieser wird im Vakuum getrocknet und anschließend unter Lichtausschluß und Argonatmosphäre gelagert.

**Ausbeute:** 199.80 g (378.2 mmol, 61%)

**C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>I<sub>2</sub>P** (530.13 g/mol)

farbloser Feststoff

**Schmelzpunkt:** 210°C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO):** δ = 8.21-7.66 (m, 15 H, PPh<sub>3</sub>); 5.04 (d, <sup>2</sup>J(HP) = 8.4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>I).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.32 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO)** δ = 135.1 (d, <sup>4</sup>J(CP) = 2.5 Hz, para C); 133.8 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 10.3 Hz, ortho C); 130.1 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 12.6 Hz, meta C); 118.4 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 88.6 Hz; ipso C); -15.1 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 51.8 Hz, <sup>1</sup>J(CH) = 153.5 Hz, P-CH<sub>2</sub>I).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO):** δ = 24.7 (s).

**MS (EI) m/z:** 262 (88.83%, PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>); 183 (100%, PPh<sub>2</sub><sup>+</sup>); 141 (10.81%, CH<sub>2</sub>I<sup>+</sup>); 108 (45.80%, PPh<sup>+</sup>).

## **Darstellung von Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)H (5) [87]**

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von **5** in einer 1:10 Toluol / Pentan- Mischung erhalten.

**C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>PSi** (348.50 g/mol)

gelbe Kristallnadeln

**<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 7.74-7.63 (m, 6 H, PPh<sub>3</sub>); 7.04-6.99 (m, 9 H, PPh<sub>3</sub>); 0.33 (d, <sup>2</sup>J(HP) = 9.0 Hz, 1 H, P=CH); 0.24 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (50.32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 134.8 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 84.9 Hz, ipso C); 133.0 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 9.9 Hz, ortho C); 130.7 (d, <sup>4</sup>J(CP) = 2.1 Hz, para C); 128.3 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 10.8 Hz, meta C); 4.4 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 3.3 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); -1.1 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 94.4 Hz, <sup>1</sup>J(CH) = 133.3 Hz, P=C).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 20.2 (s).

**<sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = -8.9 (d, <sup>2</sup>J(SiP) = 15.8 Hz).

**Kristallographische Daten:**

monoklin,  $P2_1/n$ ;  $Z = 4$ ;  $a = 1174.6 (1) \text{ pm}$ ,  $b = 881.5 (1) \text{ pm}$ ,  $c = 1944.2 (1) \text{ pm}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 92.832 (5)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ; Zellvolumen:  $2010.6 (2) \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ;  $T = 193 (2) \text{ K}$ ; Restelektronendichte:  $[+0.322/-0.299] 10^{-30} \text{ e/ m}^3$ ;  $wR_2 = 0.0881$ ;  $R = 0.0382$ .

**Darstellung von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{I}$  (10) [75, 93]****a.) aus  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$** 

In einem 500 ml Schlenkkolben werden 3.11 g (8.92 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  in 250 ml Benzol gelöst und eine Lösung von 2.51 g (8.92 mmol) 1,2-Diiodethan in 30 ml Benzol langsam zugetropft. Unter starker Gasentwicklung bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag. Nach der kompletten Zugabe der Diiodethanlösung wird die Suspension über Nacht unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Das farblose Phosphoniumsalz wird auf einer Glassinterfritte unter Argon von der Lösung getrennt, je zweimal mit 100 ml Benzol und 100 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum unter Lichtausschluß getrocknet. Das Phosphoniumsalz  $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CHI}(\text{SiMe}_3)]^+\text{I}^-$  erweist sich als unlöslich in THF, Benzol und Chloroform.

**Ausbeute:** 5.42 g (8.6 mmol, 96%)

Zu einer Lösung von 1.09 g (6.00 mmol)  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  in 100 ml Benzol werden 3.63 g (6.02 mmol)  $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CHI}(\text{SiMe}_3)]^+\text{I}^-$  portionsweise dazu gegeben. Dabei färbt sich die zuvor farblose Lösung sofort orange und es bildet sich ein feiner, farbloser Niederschlag. Nach vollständiger Zugabe des Phosphoniumsalzes wird die Reaktionslösung für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt, der Rückstand in ca. 100 ml warmen Ether aufgenommen und filtriert. Die etherische Lösung wird im Vakuum auf  $\frac{1}{4}$  des Volumens eingengt, das Produkt bei  $-30^\circ\text{C}$  gefällt und mit einer Glassinterfritte abgetrennt. Aus dem Filtrat läßt sich nach erneutem Einengen eine weitere Fraktion gewinnen. Das orangefarbene, mikrokristalline Produkt wird mit Pentan gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Bei  $-30^\circ\text{C}$  ließen sich aus einer Etherlösung des Produktes Einkristalle gewinnen.

**Ausbeute:** 1.712 g (3.73 mmol, 62%)

dunkelorangefarbene Kristallnadeln

**b.) aus  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$**

Zu einer Suspension von 500 mg (1.24 mmol)  $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_2\text{I}]^+\text{I}^-$  in 15 ml THF werden bei Raumtemperatur 455 mg (2.48 mmol)  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  gegeben und die entstehende klare, orangefarbene Lösung für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden im Abstand von 15 Minuten 2 Portionen Trimethylsilylchlorid von jeweils 0.156 ml (1.24 mmol) zu der Lösung getropft. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und die Lösung mit einer Glassinterfritte von unlöslichen Bestandteilen befreit. Die Lösung wird eingeeengt, mit Pentan versetzt und bei  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Das orangefarbene Produkt wird mit einer Glassinterfritte abgetrennt und dreimal mit 50 ml Pentan gewaschen. Anschließend wird die Verbindung im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 394 mg (0.83 mmol, 67%)

orangefarbener Feststoff

**$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{IPSi}$**  (474.40 g/mol)

**berechnet:** C 55.70 H 5.10

**gefunden:** C 52.64 H 4.55

**Schmelzpunkt:** 102-103°C.

**$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 7.75-7.82 (m, 6 H,  $\text{PPh}_3$ ); 6.95-7.10 (m, 9 H,  $\text{PPh}_3$ ), 0.27 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 134.3 (d,  $^2\text{J}(\text{CP})$  = 9.0 Hz, ortho C); 131.5 (d,  $^4\text{J}(\text{CP})$  = 2.6 Hz, para C); 131.4 (d,  $^1\text{J}(\text{CP})$  = 87.8 Hz, ipso C); 128.4 (d,  $^3\text{J}(\text{CP})$  = 11.5 Hz; meta C); 3.6 (d,  $^3\text{J}(\text{CP})$  = 1.9 Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); -17.1 (d,  $^1\text{J}(\text{CP})$  = 72.6 Hz,  $\text{P}=\text{C}$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR (161.97 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 17.5 (s).

**$^{29}\text{Si}$ -NMR (79.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = -3.27 (d,  $^2\text{J}(\text{SiP})$  = 24.6 Hz).

**MS (EI) m/z:** 474 (40.86%,  $\text{M}^+$ ); 347 (18.39%,  $\text{M}^+ - \text{I}$ ); 332 (6.40%,  $\text{M}^+ - \text{I} - \text{Me}$ ); 274 (1.36%,  $\text{CPh}_3^+$ ); 262 (28.91%,  $\text{PPh}_3^+$ ); 73 (100%,  $\text{Me}_3\text{Si}^+$ ).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu}$  = 3050-3000  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_{\text{aromat.}}-\text{H}$ ) br; 1585 m, 1574  $\delta$  ( $\text{C}=\text{CH}$ ) w, 1309 br, 1253  $\delta$  ( $\text{Si}-\text{CH}_3$ ) w, 1244 m, 1190 s, 1097 s, 850 s, 825 s, 748 s, 729 s, 692 s.

**Kristallographische Daten:**

monoklin,  $P2_1/n$ ;  $Z = 4$ ;  $a = 1338.3 (2) \text{ pm}$ ,  $b = 941.3 (2) \text{ pm}$ ,  $c = 1705.9 (2) \text{ pm}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 98.305 (9)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ; Zellvolumen:  $2126.5 (7) 10^{-30} \text{ m}^3$ ;  $T = 213 (2) \text{ K}$ ; Restelektronendichte:  $[+0.463/-0.556] 10^{-30} \text{ e/ m}^3$ ;  $wR_2 = 0.0911$ ;  $R = 0.0335$ .

**Darstellung von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  (15) [58]**

8.00 g (28.95 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  werden in 100 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur 3.84 g (19.3 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  dazu gegeben. Die entstehende hellgelbe Suspension wird für 6 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der feste Rückstand mit 100 ml Hexan aufgenommen. Der erhaltene Feststoff wird mit einer Glassinterfritte von der hellgelben Lösung abgetrennt und mit Hexan gewaschen bis das Filtrat farblos bleibt. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt bis der erste Niederschlag auftritt und dann bei  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Das Produkt fällt als hellgelbes Pulver aus der Hexanlösung aus. Die überstehende Lösung wird entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Erneutes Einengen der Mutterlauge und Kristallisation bei  $-30^\circ\text{C}$  liefert eine weitere Produktfraktion.

**Ausbeute:** 5.182 g (8.60 mmol, 89%).

**$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{PSn}_2$**  (601.89 g/ mol)

<b>berechnet:</b>	C 49.89	H 5.53
<b>gefunden:</b>	C 49.59	H 5.20

**Schmelzpunkt:** 123-125°C.

**$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 7.79$ -7.66 (m, 6 H,  $\text{PPh}_3$ ); 7.10-6.97 (m, 9 H,  $\text{PPh}_3$ ); 0.10 (s mit Sn-Satelliten,  $^2\text{J}(\text{H}^{117}\text{Sn}) = 24.6 \text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}(\text{H}^{119}\text{Sn}) = 25.7 \text{ Hz}$ , 18 H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 136.6$  (dt,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 82.1 \text{ Hz}$ ,  $^1\text{J}(\text{CSn}) = 8.3 \text{ Hz}$ , ipso C); 133.4 (d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 9.5 \text{ Hz}$ , ortho C); 130.7 (d,  $^4\text{J}(\text{CP}) = 2.5 \text{ Hz}$ , para C); 128.2 (d,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 11.1 \text{ Hz}$ , meta C); -4.0 (d,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 3.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ); -6.1 (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 52.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{P}=\text{C}$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR (161.97 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 21.7$  (s mit Sn-Satelliten,  $^2\text{J}(\text{P}^x\text{Sn}) = 18 \text{ Hz}$ ).



**$^{119}\text{Sn}$ -NMR (149.21 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 9.8$  (d,  $^2J(\text{SnP}) = 18$  Hz).

**MS (EI) m/z:** 601 (11.5%,  $\text{M}^+$ ); 587 (100%,  $\text{M}^+ - \text{Me}$ ); 275 (33.6%,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}^+$ ); 197 (88.8%,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{P}^+$ ); 165 (77.9%,  $\text{Me}_3\text{Sn}^+$ ); 119 (20%,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{P}^+$ ).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu} = 3051$  v ( $\text{C}_{\text{aromat.}}-\text{H}$ ) w, 1957 w / br, 1905 w / br, 1886 w / br, 1824 w / br, 1811 w / br, 1774 w / br, 1732 w / br, 1616 m, 1585 w, 1305 s, 1184 s, 1178 vs, 1155 vs, 1091 vs, 1066 vs, 1041 vs, 1022 vs, 997 vs, 858 s, 748 vs / br, 729 vs / br, 705 vs / br, 692 vs / br, 530 vs, 516 vs, 505 vs.

#### Kristallographische Daten:

triklin, P-1; Z = 2; a = 939.1 (1) pm, b = 1157.2 (2) pm, c = 1278.3 (2) pm;  $\alpha = 76.790$  (9)°,  $\beta = 80.270$  (8)°,  $\gamma = 75.780$  (8)°; Zellvolumen: 1301.5 (3)  $10^{-30}$  m<sup>3</sup>; T = 203 (2) K; Restelektronendichte: [+1.742/-2.075]  $10^{30}$  e/ m<sup>3</sup>; wR<sub>2</sub> = 0.1582; R = 0.0540.

#### Darstellung von $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{C}(\text{SnMe}_3)=\text{PPh}_3\}]$ (18)

Es werden 1.00 g (2.29 mmol)  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3 \text{Cl}]$  und 1.38 g (2.29 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  mit 20 ml Toluol versetzt und für 4 h auf 100°C erhitzt. Die Vollständigkeit der Reaktion wird durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie festgestellt. Das Lösungsmittel und das entstandene Trimethylzinnchlorid werden im Hochvakuum entfernt. Es verbleibt ein orangefarbener Feststoff, der aus Pentan bei -30°C kristallisiert wird.

**Ausbeute:** 1.61 g (1.92 mmol, 84%) orangefarbener, mikrokristalliner Feststoff

$\text{C}_{34}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{PReSn}$ (837.67 g/ mol)	<b>berechnet:</b>	C 48.75	H 6.14	N 5.02
	<b>gefunden:</b>	C 48.11	H 5.72	N 4.76

**Schmelzpunkt:** 144-146°C.

**$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 8.06$ -8.00 (m, 6 H,  $\text{PPh}_3$ ); 7.23-7.21 (m, 9 H,  $\text{PPh}_3$ ); 1.40 (s, 27 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ); 0.22 (s mit Sn-Satelliten,  $^2J(\text{H}^{117}\text{Sn}) = 25$  Hz,  $^2J(\text{H}^{119}\text{Sn}) = 26$  Hz, 9 H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 136.4 (d mit breiten  $^x\text{Sn}$ -Satelliten,  $^3\text{J}(\text{C}^x\text{Sn}) = 7.5$  Hz,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 84.3$  Hz, ipso C); 134.9 (d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 8.9$  Hz, ortho C); 130.6 (d,  $^4\text{J}(\text{CP}) = 2.7$  Hz, para C); 127.9 (d,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 11.3$  Hz, meta C); 67.1 (s,  $\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ ); 35.6 (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 48.5$  Hz,  $\text{P}=\text{C}$ ); 32.0 (s,  $\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ ); -2.9 (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 2.7$  Hz,  $^1\text{J}(\text{C}^{117}\text{Sn}) = 166.1$  Hz,  $^1\text{J}(\text{C}^{119}\text{Sn}) = 173.8$  Hz,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR (161.97 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 26.2 (s mit Sn-Satelliten,  $^2\text{J}(\text{P}^{117}\text{Sn}) = 98$  Hz,  $^2\text{J}(\text{P}^{119}\text{Sn}) = 102$  Hz).

**$^{119}\text{Sn}$ -NMR (149.21 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 10.9 (d,  $^2\text{J}(\text{SnP}) = 103$  Hz).

**MS (EI) m/z:** 839 (17.8%,  $\text{M}^+$ ); 825 (63.4%,  $\text{M}^+ - \text{Me} + \text{H}$ ); 675 (2.3%,  $\text{M}^+ - \text{SnMe}_3$ ); 169 (42.9%); 57 (100%;  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu} = 3051$  v ( $\text{C}_{\text{aromat.}}-\text{H}$ ); 1589, 1574  $\delta$  ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 1379  $\delta$  ( $-\text{CH}_3$ ) s, 1352 s, 1265 br, 1209 ( $\delta$ ,  $\text{Re}=\text{N}$ ) br/ vs, 1126, 1091, 1070, 1031 vs, 1010 s, 995 vs, 802 s, 765 s, 748 s, 733 s, 692 vs, 526 vs, 507 s, 486 s.

#### Kristallographische Daten:

monoklin,  $\text{P2}_1/\text{n}$ ;  $Z = 8$ ;  $a = 1109.4$  (2) pm,  $b = 1802.1$  (5) pm,  $c = 3725.0$  (6) pm;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 91.12$  (2)°,  $\gamma = 90^\circ$ ; Zellvolumen:  $7445$  (3)  $10^{-30}$  m<sup>3</sup>;  $T = 193$  (2) K; Restelektronendichte:  $[+1.065/-2.325]$   $10^{30}$  e/ m<sup>3</sup>;  $wR_2 = 0.0862$ ;  $R = 0.0374$ .

#### Darstellung von $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$ (19)

Zu einem Gemenge von 200 mg  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  (0.574 mmol) und 280 mg  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{OSiMe}_3]$  (0.574 mmol) werden 20 ml Toluol gegeben und die Lösung für 2 h bei 100°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff in Hexan gelöst und bei -30°C gefällt. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 338 mg (0.502 mmol, 87 %).

**$\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{PRe}$**  (674.88)

**<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 1.40; 3.20; 7.00-7.10; 7.75-7.80.

**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 32.10; 66.76, 35.81, 128.19; 130.70; 133.77; 134.49.

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 24.5.

Die Verbindung ist nach spektroskopischen Untersuchungen identisch mit [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{CH=PPh<sub>3</sub>}] [114].

## **Darstellung von [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{C(I)=PPh<sub>3</sub>}] (20)**

### **a.) aus Ph<sub>3</sub>P=CHI und [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>Cl]**

Es werden 1.830 g (4.54 mmol) Ph<sub>3</sub>P=CHI und 980 mg (2.27 mmol) [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>Cl] bei Raumtemperatur in 70 ml Benzol gelöst und für 12 Stunden gerührt. Der entstandene farblose Feststoff wird mit einer Glassinterfritte entfernt und mit Benzol gewaschen bis das Filtrat farblos ist. Das rote Filtrat wird im Vakuum vollständig vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene dunkelrote Feststoff mehrfach mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanextrakte werden im Vakuum eingeeengt bis sich das Produkt beginnt abzuscheiden und das Produkt anschließend bei -30°C kristallisiert. Der erhaltene, rote Feststoff wird von der Lösung abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 1.012 g (1.27 mmol, 53%)                      roter, amorpher Feststoff

### **b.) aus Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)I und [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>Cl]**

In 20 ml Toluol werden 431 mg (0.909 mmol) Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)I und 395 mg (0.909 mmol) [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>Cl] gelöst und für 5 h auf 100°C erhitzt. Der Verlauf der Reaktion ist gut durch <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie zu verfolgen. Nach vollständiger Reaktion wird die Lösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der rote, feste Rückstand in einem 1:1 Gemisch von Diethylether und Pentan aufgenommen. Mit einer Glassinterfritte wird der farblose Niederschlag abgetrennt. Das Filtrat wird eingeeengt bis sich das Produkt abzuscheiden beginnt. Bei -30°C kristallisiert das orangerote Produkt. Die überstehende Lösung wird entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 640 mg (0.80 mmol, 88%).

orangerote Kristallnadeln

<b>C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>3</sub>IPRe</b> (801.17 g/ mol)	<b>berechnet:</b>	C 46.43	H 5.28	N 5.24
	<b>gefunden:</b>	C 40.79	H 5.26	N 5.18

**Schmelzpunkt:** 108 - 111°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 7.99-7.94 (m, 6 H, PPh<sub>3</sub>); 7.16-7.14 (m, 9 H, PPh<sub>3</sub>); 1.45 (s, 27 H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 135.0 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 8.2 Hz, ortho C); 131.9 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 87.3 Hz, ipso C); 131.3 (d, <sup>4</sup>J(CP) = 2.5 Hz, para C); 128.1 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 11.6 Hz, meta C); 67.5 (s, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 32.0 (s, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 7.6 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 35.2 Hz, P=C).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 31.9 (s).

**MS (EI) m/z:** 801 (1%, M<sup>+</sup>); 730 (1.15%, M<sup>+</sup> - N<sup>t</sup>Bu); 673 (2.4%, M<sup>+</sup> - N<sup>t</sup>Bu - Bu); 401 (8.9%, Cl=PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>); 400 (100%, Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub><sup>+</sup>); 385 (25.2%, Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub><sup>+</sup> - Me); 344 (26.7%, Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub><sup>+</sup> - Bu); 277 (97.7%, PPh<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 262 (27.9%, Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>); 183 (43.6%, Ph<sub>2</sub>P<sup>+</sup>); 77 (50.9%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>); 70 (40.4%, NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>); 57 (81.6%, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu}$  = 3053 w,  $\nu$  (C<sub>aromat.</sub>-H), 1587 vs, 1574  $\delta$  (C=CH) vs, 1454  $\delta$  (C-H) s, 1437 s, 1377  $\delta$  (-CH<sub>3</sub>) s, 1356 s, 1259  $\delta$  (Re=N) vs, 1203  $\delta$  (Re=N) vs, 1103 vs, 1091 vs, 966 vs, 804 vs, 756 s, 717 vs, 692 s, 597 vs, 542 s, 522 s, 511 vs, 499 vs  $\nu$  (C-I).

#### Kristallographische Daten:

monoklin, C2/c; Z = 8; a = 1830.6 (2) pm, b = 982.1 (2) pm, c = 3704.8 (5) pm;  $\alpha$  = 90°,  $\beta$  = 102.776 (10)°,  $\gamma$  = 90°; Zellvolumen: 6496.1 (15) 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>; T = 203 (2) K;  
Restelektronendichte: [+1.461/-1.363] 10<sup>30</sup> e/ m<sup>3</sup>; wR<sub>2</sub> = 0.1405; R = 0.0425.

#### Darstellung von [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{C(Li)=PPh<sub>3</sub>}] (26) [25]

Eine Lösung von 75 mg (0.111 mmol) [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{CH=PPh<sub>3</sub>}] in 1 ml THF-d<sup>8</sup> wird auf -78°C gekühlt und dann 0.069 ml Methyllithium (1.6 M, Diethylether) zugetropft. Die Lösung wird bei -78°C für 20 Minuten gerührt. Es ist eine Gasentwicklung zu beobachten.

Die Lösung wird anschließend bei  $-78^{\circ}\text{C}$  im Vakuum auf ungefähr die Hälfte eingengt und in ein NMR - Röhrchen überführt.

Die Substanz wurde bei verschiedenen Temperaturen vermessen. Die Temperatur, bei der die Signalform die beste Bestimmung der jeweiligen Verschiebung ermöglichte, wird angegeben.

**C<sub>31</sub>H<sub>42</sub>N<sub>3</sub>LiPRe** (680.82 g/ mol)

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, THF-d<sup>8</sup>):**  $\delta$  = 7.85-7.74 (m, 6 H, PPh<sub>3</sub>, 263 K); 7.19-7.08 (m, 9 H, PPh<sub>3</sub>, 263 K); 1.10 (s, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Integral durch Überlagerung mit THF nicht zu bestimmen).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, THF-d<sup>8</sup>):**  $\delta$  = 142.7 ( <sup>1</sup>J(CP) = 90 Hz, ipso C, 263 K); 130.9 (d, <sup>x</sup>J(CP) = 9.6 Hz, 263 K); 128.7 (para C, 263 K); 126.1 (d, <sup>x</sup>J(CP) = 10.4 Hz, 263 K); 64.7 (s, N(CMe<sub>3</sub>), 183 K); 58.2 (s, breit, 183 K, P=C); 34.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, THF-d<sup>8</sup>):**  $\delta$  = 30.5 (s).

**<sup>7</sup>Li-NMR (155.04 MHz, THF-d<sup>8</sup>):**  $\delta$  = 1.5 (s, RT).

183 K (t, <sup>x</sup>J(LiP) = 140 Hz); 193 K (t, <sup>x</sup>J(LiP) = 130 Hz); 203 K (t, <sup>x</sup>J(LiP) = 90 Hz); 213 K (t, <sup>x</sup>J(LiP) = 80 Hz); 223 K (t, <sup>x</sup>J(LiP) = 70 Hz); 233 (t, <sup>x</sup>J(LiP) = 60 Hz); 243 (s).

**Bemerkung:** Das Lithiumsignal zeigt bei tiefen Temperaturen eine Aufspaltung in ein Triplett. Das Triplett deutet auf das Vorliegen von Kopplungen zu 2 Kernen mit Spin ½ hin. Die Kopplungskonstanten (wahrscheinlich <sup>x</sup>J(LiP)) sind temperaturabhängig. Oberhalb von 243 K liegt nur noch ein Singulett vor, das mit zunehmender Temperatur schmaler wird.

## **Darstellung von [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{C(SiMeCl<sub>2</sub>)=PPh<sub>3</sub>}]** (27)

Zu einer Lösung von 1.17 g (1.74 mmol) [Re(N<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>{CH=PPh<sub>3</sub>}] in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 1.08 ml MeLi (1.6 M, Diethylether) getropft. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot und es ist eine intensive Gasentwicklung zu beobachten. Die Lösung wird bei 0°C für 15 Minuten gerührt und anschließend auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Zur dunkelroten Reaktionslösung werden 0.65 ml (5.19 mmol) MeSiCl<sub>3</sub> zugetropft. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 12

Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der dunkelrote Rückstand wird mehrfach mit Pentan extrahiert und die vereinigten Pentanextrakte anschließend eingeeengt bis das Produkt beginnt, sich abzuscheiden. Die Fällung wird dann bei  $-30^{\circ}\text{C}$  vervollständigt.

Es gelingt aus einer Pentanlösung durch langsames Abkühlen auf  $-20^{\circ}\text{C}$  Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse zu gewinnen.

**Ausbeute:** 630 mg (0.79 mmol, 46%)      orangefarbenes Pulver bzw. gelborange Kristalle

<b>C<sub>32</sub>H<sub>45</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>PReSi</b> (787.90 g/mol)	<b>berechnet:</b>	C 48.78	H 5.76	N 5.33
	<b>gefunden:</b>	C 46.28	H 6.23	N 4.97

**Schmelzpunkt:**  $159^{\circ}\text{C}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 8.06-7.88 (m, 6 H, PPh<sub>3</sub>); 7.14-7.05 (m, 9 H, PPh<sub>3</sub>); 1.27 (27 H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.15 (s, 3 H, Si(CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 135.5 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 9.2 Hz, ortho C); 133.4 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 88.4 Hz, ipso C); 131.3 (d, <sup>4</sup>J(CP) = 2.4 Hz, para C); 128.0 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 11.4 Hz, meta C); 69.1 (s, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 31.2 (s, <sup>1</sup>J(CH) = 127 Hz, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 34.3 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 70.4 Hz, P=C); 15.5 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 7.1 Hz, <sup>1</sup>J(CH) = 123 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 26.0 (s).

**<sup>29</sup>Si-NMR (79.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 12.6 (d, <sup>3</sup>J(SiP) = 17.0 Hz).

**MS (EI) m/z:** 787 (4.4%, M<sup>+</sup>); 772 (12.8%, M<sup>+</sup> - Me); 752 (5.0%, M<sup>+</sup> - Cl); 418 (31.2%, M<sup>+</sup> - PPh<sub>3</sub> - N<sup>t</sup>Bu - Cl); 387 (21.5%, Ph<sub>3</sub>P=C(SiMeCl<sub>2</sub>)<sup>+</sup>); 353 (3.5%, Ph<sub>3</sub>P=C(SiMeCl)<sup>+</sup>); 262 (100%; Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>); 183 (87.2%, Ph<sub>2</sub>P<sup>+</sup>); 113 (10.4%, MeCl<sub>2</sub>Si<sup>+</sup>); 70 (14.5%, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sup>+</sup>); 57 (72%, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu}$  = 3055  $\nu$  (C<sub>aromat.</sub>-H) w, 1456  $\delta$  (C-H) vs, 1437 vs, 1377  $\delta$  (-CH<sub>3</sub>) s; 1356 s; 1263  $\delta$  (Si-CH<sub>3</sub>) s; 1224 vs, 1209 vs, 1161 w; 1130 w; 1095 w; 1051 w; 844 vs, 802 m; 790 m; 781 m; 692 vs, 515 (Si-Cl) vs, 488 s; 466 s.

**Kristallographische Daten:**

monoklin, P1(quer); Z = 2; a = 1019.17 (0.0056) pm, b = 1930.77 (0.0111) pm, c = 2027.28 (0.0104) pm;  $\alpha = 107.942 (0.047)^\circ$ ,  $\beta = 103.281 (0.0486)^\circ$ ,  $\gamma = 96.412 (0.036)^\circ$ ; Zellvolumen:  $3621 (3) 10^{-30} \text{ m}^3$ ; T = 223 (2) K; Restelektronendichte:  $[+2.155 / -5.223] 10^{30} \text{ e} / \text{m}^3$ ;  $wR_2 = 0.1856$ ; R = 0.0726.

**Darstellung von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{H}$  (32)**

Zu einer Lösung von 4 g (11.47 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  in THF werden bei  $0^\circ\text{C}$  1.37 ml (1.48 g, 11.47 mmol) Dichlordimethylsilan getropft. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Die resultierende Suspension wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Der verbleibende Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 2.71 g (7.34 mmol, 64%)

farbloser Feststoff

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ClPSi}$  (368.92 g/mol)

**berechnet:**

C 68.37

H 6.01

**gefunden:**

C 66.33

H 6.20

**Schmelzpunkt:** 99 -  $101^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 7.81\text{--}7.73$  (m, 6 H,  $\text{PPh}_3$ );  $7.30\text{--}7.15$  (m, 9 H,  $\text{PPh}_3$ ); 0.94 (d,  $^2\text{J}(\text{HP}) = 9.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{P}=\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl})\text{H}$ ); 0.48 (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 133.2$  (d,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 10.2 \text{ Hz}$ , meta C); 132.7 (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 87.9 \text{ Hz}$ , ipso C); 131.3 (d,  $^4\text{J}(\text{CP}) = 2.8 \text{ Hz}$ , para C); 128.5 (d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 11.8 \text{ Hz}$ , ortho C); 6.3 (d,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 5.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ); 5.0 (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 98.7 \text{ Hz}$ ,  $^1\text{J}(\text{CH}) = 136.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{H}$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR (161.97 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 22.0$  (s).

**$^{29}\text{Si}$ -NMR (79.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 18.1$  (d,  $^2\text{J}(\text{SiP}) = 16.3 \text{ Hz}$ ).

**MS (EI) m/z:** 368 (45.17%,  $\text{M}^+$ ); 367 (100%,  $\text{M}^+ - \text{H}$ ); 353 (11%,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ); 333 (12.88%,  $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ); 275 (8.23%,  $\text{M}^+ - \text{SiMe}_2\text{Cl}$ ); 183 (31.92%,  $\text{Ph}_2\text{P}^+$ ); 93 (15.43%;  $\text{Me}_2\text{ClSi}^+$ ).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu}$  = 3071 v (C<sub>aromat.</sub>-H) w, 3049 v (C<sub>aromat.</sub>-H) w, 3031 v (C<sub>aromat.</sub>-H) w, 1984 w/br, 1963 w / br, 1914 w / br, 1891 w / br, 1836 w / br, 1812 w / br, 1789 w / br, 1768 w / br, 1742 w / br, 1711 w / br, 1587  $\delta$  (C=CH) m, 1250  $\delta$  (Si-CH<sub>3</sub>) s, 1165 s, 1109 s, 982 s, 843 vs, 823 vs, 808 vs, 789 vs, 751 vs, 722 vs, 692 vs, 519 vs.

## **Darstellung von Ph<sub>3</sub>P=C(SiMeCl<sub>2</sub>)I (33)**

### **a.) aus Ph<sub>3</sub>P=CHI und MeSiCl<sub>3</sub>**

Zu 7.56 g (18.86 mmol) in 100 ml Toluol gelöstem Ph<sub>3</sub>P=CHI werden 1.11 ml (1.41 g, 9.43 mmol) MeSiCl<sub>3</sub> bei 0°C langsam zugetropft. Dabei bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag in der rotbraunen Lösung. Die entstandene Suspension wird für 12 h bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene farblose Feststoff anschließend mit einer Glassinterfritte abgetrennt. Die erhaltene, orange Lösung wird im Vakuum eingengt, bis das Produkt sich abzuscheiden beginnt. Die Fällung wird bei -30°C vervollständigt. Der orangefarbene Feststoff wird mehrfach mit Pentan gewaschen und das Produkt im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 1.462 g (2.83 mmol, 15%)

oranger, mikrokristalliner Feststoff

### **b.) aus Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)I und MeSiCl<sub>3</sub>**

Es werden 100 mg (0.211 mmol) Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)I mit ca. 3 ml MeSiCl<sub>3</sub> versetzt und die Lösung für 45 min auf 70°C erhitzt. Das überschüssige Silan wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mit Toluol extrahiert. Das Extrakt wird im Vakuum eingengt, das orange, kristalline Produkt bei -30°C ausgefällt und mit einer Glassinterfritte abgetrennt. Der Feststoff wird mehrfach mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 48 mg (0.095 mmol, 45%)

orangefarbener, mikrokristalliner Feststoff



**C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>IPSi** (515.23 g/ mol)

**berechnet:** C 46.62 H 3.52

**gefunden:** C 47.67 H 3.89

**Schmelzpunkt:** 148°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 7.92-7.74 (m, 6 H, PPh<sub>3</sub>); 7.24-6.99 (m, 9 H, PPh<sub>3</sub>); 0.62 (s, 3 H, Si(CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 134.4 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 9.5 Hz, ortho C); 132.3 (d, <sup>4</sup>J(CP) = 2.6 Hz, para C); 128.8 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 34.1 Hz, ipso C); 128.8 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 11.4 Hz; meta C ); 9.0 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 1.9 Hz, <sup>1</sup>J(CH) = 121.3 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>); -19.0 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 89.1 Hz, P=C).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 23.8 (s).

**<sup>29</sup>Si-NMR (79.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 10.4 (d, <sup>2</sup>J(SiP) = 35.7 Hz).

**MS (EI) m/z:** 514 (100%, M<sup>+</sup>); 387 (24.5%, M<sup>+</sup> - I); 309 (11.9%; M<sup>+</sup> - I - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 257 (3.7%, C(I)SiMeCl<sub>2</sub><sup>+</sup>); 183 (78.7%, Ph<sub>2</sub>P<sup>+</sup>); 165 (60%); 115 (31.9%, MeCl<sub>2</sub>Si<sup>+</sup>).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu}$  = 3074 v (C<sub>aromat.</sub>-H) w; 3053 v (C<sub>aromat.</sub>-H) w; 1477 m; 1465 m / br; 1435 s; 1377 w; 1338 s; 1307 m; 1255 δ<sub>symm.</sub> (Si-CH<sub>3</sub>) s; 1099 vs / br; 1064 vs / br; 839 vs, 788 (Si-Me) vs, 744 vs, 711 vs, 692 vs, 507 (Si-Cl), 486 (C-I) vs.

## **Darstellung von [Re(NMes)<sub>3</sub>{C(I)=PPh<sub>3</sub>}] (35)**

Zu einer Lösung von 400 mg (0.844 mmol) Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)I in 20 ml Toluol werden 524 mg (0.844 mmol) [Re(NMes)<sub>3</sub>Cl] gegeben und die Lösung auf 54°C erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wird durch <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie verfolgt bis ein vollständiger Umsatz erfolgt ist. Die Lösung wird auf ¼ eingeeengt und Pentan zugesetzt bis sich das Produkt abzuscheiden beginnt. Die Lösung wird bei -30°C aufbewahrt und die Fällung vervollständigt. Der tiefgrüne, fast schwarze Feststoff wird abfiltriert, dreimal mit kaltem Pentan (50 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 650 mg (0.66 mmol, 78%)

dunkelgrüner, amorpher Feststoff

<b>C<sub>46</sub>H<sub>48</sub>N<sub>3</sub>IPRe</b> (986.99 g/ mol)	<b>berechnet:</b>	C 55.98	H 4.90	N 4.26
	<b>gefunden:</b>	C 54.79	H 4.98	N 3.73

**Schmelzpunkt:** 202°C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 8.04-7.91 (m, 6 H, PPh<sub>3</sub>); 7.04-6.93 (m, 9 H, PPh<sub>3</sub>); 6.85-6.74 (s, 6 H, meta H - Mes); 2.53 (s, 18 H, Me); 2.24 (s, 9 H, Me).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 154.6 (s, ipso-C<sub>Mes</sub>); 134.6 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 8.5 Hz, ortho PPh<sub>3</sub>); 133.3 (s, para-C<sub>Mes</sub>); 132.0 (s, ortho-C<sub>Mes</sub>); 131.5 (d, <sup>4</sup>J(CP) = 2.8 Hz, para PPh<sub>3</sub>); 130.1 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 88.9 Hz, ipso C PPh<sub>3</sub>); 128.5 (s, meta-C<sub>Mes</sub>); 128.2 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 11.7 Hz, meta PPh<sub>3</sub>); 32.0 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 44 Hz, P=C); 21.1 (s, para-CH<sub>3</sub>, Mes); 19.5 (s, ortho-CH<sub>3</sub>, Mes).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 33.5 (s).

**MS (EI) m/z:** 856 (0.43%, M<sup>+</sup> - NMes + 2 H); 845 (0.66%, M<sup>+</sup> - Mes); 713 (23.4%, M<sup>+</sup> - CPPH<sub>3</sub>); 586 (5.2%, M<sup>+</sup> - Cl=PPh<sub>3</sub>); 263 (100%, Ph<sub>3</sub>PH<sup>+</sup>); 183 (86.7%, Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup> - Ph); 134 (6.3%, NHMes<sup>+</sup>); 108 (33.2%, Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup> - 2 Ph).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu}$  = 3050-3000 v (C<sub>aromat</sub>-H) w / br; 1601 w, 1377 δ (-CH<sub>3</sub>) s, 1349 s, 1327 s, 1288 s, 1261 s, 1182 s, 1159 s, 1094 s, 1027 s / br, 995 vs, 956 s, 799 vs, 746 s, 716 s, 689 s, 541 w, 513 vs.

## **Darstellung von Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (37)**

Zu einer Lösung von 100 mg (0.21 mmol) Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)I in 5 ml THF werden 0.131 ml (0.21 mmol) einer 1.6 M Lösung von Phenyllithium in Diethylether bei -78°C getropft. Die Farbe der Lösung verändert sich sofort nach Rot. Die Lösung wird bei -78°C für 10 Minuten gerührt und dann 0.03 ml (32 mg, 0.3 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl zugetropft. Die rote Farbe verschwindet, während die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Die Lösung wird für 4 h bei Raumtemperatur gerührt, im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand dann mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommen und NMR-spektroskopisch vermessen.

Die Ausbeute an Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> beträgt 94 % (spektroskopisch bestimmt). Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten und <sup>29</sup>Si-NMR-Daten stimmen mit denen von [87] überein.

**C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>PSi<sub>2</sub>** (420.68 g/mol)

**<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 7.80-7.70 (m, 6 H, PPh<sub>3</sub>); 7.05-7.00 (m, 9 H, PPh<sub>3</sub>); 0.19 (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 134.9 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 82.9 Hz, ipso C); 134.3 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 9.5 Hz, ortho C); 130.9 (d, <sup>4</sup>J(CP) = 2.8 Hz, para C); 128.1 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 11.3 Hz, meta C); 5.85 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 4.0 Hz, (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.5 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 68.1 Hz P=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 21.2 (s).

**<sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 6.3 (d, <sup>2</sup>J(SiP) = 6.2 Hz).

### **Darstellung von Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>2</sub>H)(SnMe<sub>3</sub>) (38)**

Zu einer Lösung von 2.00 g (3.29 mmol) Ph<sub>3</sub>P=C(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 20 ml Benzol werden bei Raumtemperatur 0.70 ml Dimethylchlorsilan (0.8 g, 8.5 mmol) zugetropft. Die Lösung wird für 12 Stunden gerührt und anschließend im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der feste Rückstand wird in Pentan aufgenommen und von unlöslichen Bestandteilen befreit. Aus der Pentanlösung kann das orangefarbene Produkt bei -30°C ausgefällt, mit einer Glassinterfritte abgetrennt und abschließend im Vakuum getrocknet werden.

**Ausbeute** 1.105 g (2.20 mmol, 67%)

**C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>PSiSn** (497.26 g/mol)

**berechnet:** C 57.97 H 6.28

**gefunden:** C 52.75 H 5.43

**Schmelzpunkt:** 89-92°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 7.89-7.76 (m, 6 H, PPh<sub>3</sub>); 7.23-7.07 (m, 9 H, PPh<sub>3</sub>); 4.79 (dsep, <sup>3</sup>J(HP) = 16.1 Hz, <sup>3</sup>J(HH) = 3.3 Hz, 1 H, SiHMe<sub>2</sub>); 0.38 (d, <sup>3</sup>J(HH) = 3.4 Hz, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H); 0.26 (s, <sup>2</sup>J(H<sup>117</sup>Sn) = 24.9 Hz, <sup>2</sup>J(H<sup>119</sup>Sn) = 26 Hz, 9 H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 134.9 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 84.1 Hz, ipso C); 133.6 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 9.3 Hz, ortho C); 130.9 (d, <sup>4</sup>J(CP) = 2.6 Hz, para C); 128.2 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 11.2 Hz, meta C); 3.3

(d,  $^3J(\text{CP}) = 3.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); -3.8 (d,  $^1J(\text{CP}) = 70 \text{ Hz}$ ,  $\text{P}=\text{C}$ ); -4.6 (d mit  $^x\text{Sn}$ -Satelliten,  $^3J(\text{CP}) = 2 \text{ Hz}$ ,  $^1J(\text{C}^{117}\text{Sn}) = 163 \text{ Hz}$ ,  $^1J(\text{C}^{119}\text{Sn}) = 171 \text{ Hz}$ ,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR (161.97 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 21.4$  (s mit breiten Sn-Satelliten,  $^2J(\text{P}^x\text{Sn}) = 26 \text{ Hz}$ ).

**$^{29}\text{Si}$ -NMR (79.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = -20.05$  (d,  $^2J(\text{SiP}) = 9.6 \text{ Hz}$ ).

**$^{119}\text{Sn}$ -NMR (149.21 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 5.1$  (d,  $^2J(\text{SnP}) = 25.6 \text{ Hz}$ ).

**MS (EI) m/z:** 497 (7.7%,  $\text{M}^+$ ); 482 (28.5%,  $\text{M}^+ - \text{Me}$ ); 334 (40.8%,  $\text{M}^+ - \text{SnMe}_3 + 2 \text{ H}$ ); 276 (34.9%,  $\text{Ph}_3\text{PCH}_3^+ + \text{H}$ ); 183 (61.5%,  $\text{Ph}_2\text{P}^+$ ); 165 (44.1%,  $\text{Me}_3\text{Sn}^+$ ); 133 (100%); 59 (13.3%,  $\text{Me}_2\text{HSi}^+$ ).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu} = 3051 \text{ v}$  ( $\text{C}_{\text{aromat.}}-\text{H}$ ) w, 2901 w, 2073 v ( $\text{Si-H}$ ) m, 2052 v ( $\text{Si-H}$ ) m; 1435 vs, 1240  $\delta$  ( $\text{Si-CH}_3$ )m, 1174 m, 1157 vs, 1109 vs, 1099 vs, 1080 vs, 1060 w, 1026 m, 910 vs, 887 vs, 850 s, 754 vs, 740 vs, 723 vs, 705 vs, 694 vs, 532 vs, 522 vs, 511 vs.

## Darstellung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$ (39)

Zu einer Lösung von 10 g (36.10 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  in 100 ml Benzol werden bei Raumtemperatur 2.62 ml (2.28 g; 24.126 mmol) Dimethylchlorsilan langsam zugetropft. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus. Die Suspension wird für 12 Stunden zur Vervollständigung der Reaktion bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der feste Rückstand mit Pentan extrahiert und der farblose Feststoff mit einer Glassinterfritte von der gelben Lösung abgetrennt. Das Filtrat wird eingeeengt und das Produkt bei  $-30^\circ\text{C}$  als farbloser, amorpher Feststoff aus der Lösung gefällt. Das Produkt wird mit einer Glassinterfritte abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 3.64 g (9.26 mmol, 77%)

farbloser, amorpher Feststoff

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{PSi}_2$  (392.63 g/mol)

**berechnet:**

C 70.36

H 7.44

**gefunden:**

C 62.71

H 6.21

**Schmelzpunkt:** 68-68°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 7.95-7.74 (m, 6 H, PPh<sub>3</sub>); 7.32-7.07 (m, 9 H, PPh<sub>3</sub>); 4.75 (dsep, <sup>3</sup>J(HP) = 14.6 Hz, <sup>3</sup>J(HH) = 3.7 Hz, 2 H, SiHMe<sub>2</sub>); 0.44 (d, <sup>3</sup>J(HH) = 3.7 Hz, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 133.9 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 9.6 Hz; ortho C); 133.5 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 85.1 Hz, ipso C); 131 (d, <sup>4</sup>J(CP) = 3 Hz, para C); 128.2 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 11.2 Hz, meta C); 2.2 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 3 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H); -2.8 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 74 Hz, P=C).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 23.6 (s).

**<sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = -20.2 (d, <sup>2</sup>J(SiP) = 6.4 Hz).

**MS (EI) m/z:** 392 (33%, M<sup>+</sup>); 377 (19.5%, M<sup>+</sup> - Me); 277 (10.9%, Ph<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 262 (9.4%, Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>); 215 (100%); 201 (74.1%); 183 (29.8%, Ph<sub>2</sub>P<sup>+</sup>); 77 (55.5%, Ph<sup>+</sup>).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu}$  = 3056 v (C<sub>aromat</sub>-H) w, 2082 v (Si-H) s/br, 1972 w, 1957 w, 1906 w, 1812 w, 1770 w, 1667 w, 1379 s, 1242 δ (Si-CH<sub>3</sub>) s, 1099 s, 1058 s, 936 δ (Si-H) s; 743 s, 538 vs, 523 vs, 512 vs.

## Darstellung von Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> (40)

In 3 ml SiMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 100 mg (0.166 mmol) Ph<sub>3</sub>P=C(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gelöst und die klare, gelbe Lösung 48 h auf 70°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird von der nun farblosen Reaktionsmischung entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Der erhaltene wird Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Die Substanz kann aus Toluol / Pentan bei -30°C umgefällt werden.

**Ausbeute:** 42 mg (89 mmol, 54%)

farbloser, klebriger Feststoff

**C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>2</sub>PSi<sub>2</sub>** (461.52 g/ mol)

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 7.91-7.86 (m, 6 H, PPh<sub>3</sub>); 7.24-7.16 (m, 9 H, PPh<sub>3</sub>); 0.46 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 134.4 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 9.9 Hz, ortho C); 131.9 (d, <sup>4</sup>J(CP) = 2.8 Hz, para C); 131.6 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 86.6 Hz, ipso C); 128.6 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 11.9 Hz, meta C); 11.2 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 70 Hz; P=C); 8.2 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 4.6 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 25.1 (s).

**<sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 18.8 (d, <sup>2</sup>J(SiP) = 5.9 Hz).

**MS (EI) m/z:** 461 (56.1%,  $M^+$ ); 445 (48.1%,  $M^+ - \text{Me}$ ); 367 (36.5%,  $M^+ - \text{SiMe}_2\text{Cl}$ ); 275 (26.2%;  $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_3^+$ ); 262 (44.61%;  $\text{Ph}_3\text{P}^+$ ); 135 (100%); 93 (56.2%); 73 (84.9%); 63 (26.6%).

## **Darstellung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnCl}_3)_2$ (41)**

Zu einer Lösung von 5.00 g (8.31 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  in 30 ml Benzol werden bei Raumtemperatur 2.32 ml (5.13 g, 20.0 mmol) Zinntetrachlorid getropft. Die Lösung entfärbt sich sofort und wird für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das farblose Produkt wird mit 50 ml Pentan aus der Lösung gefällt, mehrfach mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 4.78 g ( 6.60 mmol, 79%)

farbloses, amorphes Pulver

**$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cl}_6\text{PSn}_2$**  (724.40 g/mol)

**berechnet:** C 31.50 H 2.09

**gefunden:** C 31.57 H 2.22

**Schmelzpunkt:** 162-164°C.

**$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 7.70-7.57 (m, 6 H,  $\text{PPh}_3$ ); 7.38-7.30 (m, 3 H,  $\text{PPh}_3$ ); 7.29-7.20 (m, 6 H,  $\text{PPh}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 134.1 (d,  $^4J(\text{CP}) = 2$  Hz, para C); 133.4 (d,  $^2J(\text{CP}) = 10$  Hz, ortho C); 129.9 (d,  $^3J(\text{CP}) = 12$  Hz, meta C); 126.9 (dt,  $^1J(\text{CP}) = 91$  Hz, ipso C); 35.4 (d,  $^1J(\text{CP}) = 66$  Hz,  $\text{P}=\text{C}$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR (161.97 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 28.7 (s mit Sn-Satelliten,  $^2J(\text{P}^x\text{Sn}) = 54$  Hz).

**$^{119}\text{Sn}$ -NMR (149.21 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = - 61.4 (d,  $^2J(\text{SnP}) = 53$  Hz).

**MS (EI) m/z:** 724 (9.6%,  $M^+$ ); 688 (7.5%,  $M^+ - \text{Cl}$ ); 498 (13.7%,  $M^+ - \text{SnCl}_3$ ); 275 (70.9%,  $M^+ - \text{SnCl}_3 + \text{H}$ ); 224 (65.3%,  $\text{Cl}_3\text{Sn}^+$ ); 189 (16%,  $\text{Cl}_2\text{Sn}^+$ ).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu}$  = 3062 v ( $\text{C}_{\text{aromat.}}-\text{H}$ ) w/br, 1988 w/br, 1964 w/br, 1916 w/br, 1893 w/br, 1836 w / br, 1812 w/br, 1586  $\delta$  ( $\text{C}=\text{CH}$ ) m, 1335 w, 1310 w, 1102 vs, 1027 m, 977 vs, 803 vs, 743 vs, 719 vs, 690 vs, 606 m, 552 m, 521 vs, 509 vs.

## Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$ (15) mit 1 bzw. 2 Äquivalenten $\text{Me}_3\text{SiI}$

Es werden zu einer Lösung von 250 mg (0.416 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  in 5 ml Toluol 0.11 ml (166 mg, 0.832 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiI}$  zugetropft und die Lösung über Nacht gerührt. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt keinerlei Umsatz an. Wird die Reaktionsmischung auf 60-70 °C erwärmt findet eine teilweise Zersetzung des Silyliodids statt, was sich durch die zunehmend dunklere Farbe der Lösung bemerkbar macht. Es sind spektroskopisch keine neuen Produkte festzustellen.

Bei der Verwendung von nur einem Äquivalent  $\text{Me}_3\text{SiI}$  werden keine anderen Ergebnisse erhalten.

## Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$ (15) mit $[\text{Cr}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$

Zu einem Gemenge aus 50 mg (189 mmol)  $\text{Cr}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$  und 114 mg (189 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  wird 1 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  zugegeben und der Verlauf der Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei Raumtemperatur zersetzt sich der Chrom-Komplex sofort unselektiv, während ein Teil des Ylids unversehrt verbleibt. Es entstehen mehrere neue phosphorhaltige Produkte. Wird die Lösung für 1 h auf 40 °C erwärmt, findet keine Veränderung der Produktverteilung statt.

## Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$ (15) mit $[\text{CpTiCl}_3]$

Zu einem Gemenge aus 274 mg (0.455 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  und 100 mg (0.455 mmol)  $[\text{CpTiCl}_3]$  wird 1 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  zugegeben und der Verlauf der Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei Raumtemperatur findet keine Reaktion statt. Wird die Lösung für 8 h auf 70°C erwärmt, findet eine teilweise Zersetzung der Edukte statt. Es bildet sich unselektiv  $[\text{CpTiCl}_2\{\text{CH}=\text{PPh}_3\}]$  (91), das spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden kann.

## Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ (5) mit $[\text{CpTiCl}_3]$

Zu einem Gemenge aus 200 mg (0.574 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  und 126 mg (0.574 mmol)  $[\text{CpTiCl}_3]$  werden 2 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  zugegeben und der Verlauf der Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei Raumtemperatur findet keine Reaktion statt. Wird die Lösung für 2 h auf 50°C bzw. 70°C erwärmt, findet eine unselektive Zersetzung der Edukte statt. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sind mehrere neue phosphorhaltige Produkte nachweisbar.

## Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)] \text{Li}$ (44)

In 10 ml THF werden 175 mg (0.50 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  und 100 mg Lithiumpulver über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension verfärbt sich dabei von Gelb nach Dunkelrot. Das nicht umgesetzte Metall wird mit einer Glassinterfritte abgetrennt und die erhaltene Lösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

**Ausbeute:** > 95% (NMR- spektroskopisch ermittelt)

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{LiPSi}$  (278.34 g/mol)

### Spektroskopische Daten in THF- $\text{d}^8$

$^1\text{H}$ -NMR (200.13 MHz, THF- $\text{d}^8$ ) :  $\delta$  = 7.39-7.21 (m, 4 H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.02-6.87 (m, 4 H,  $\text{PPh}_3$ ); 6.86-6.78 (m, 2 H,  $\text{PPh}_3$ ); -0.15 (s, 9 H,  $\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{H})$ ); -0.22 (d,  $^2\text{J}(\text{HP}) = 5.3$  Hz, 1 H,  $\text{CHSiMe}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (50.32 MHz, THF- $\text{d}^8$ ) :  $\delta$  = 153.4 (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 23.9$  Hz, ipso C); 131.5 (d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 18.2$  Hz, ortho C); 127.7 (d,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 4.9$  Hz, meta C); 125.2 (d,  $^4\text{J}(\text{CP}) = < 2$  Hz, para C); 7.4 (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 41.3$  Hz,  $^1\text{J}(\text{CH}) = 115.4$  Hz,  $\text{PCHLiSi}$ ); 4.1 (d,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 7.8$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{31}\text{P}$ -NMR (161.97 MHz, THF- $\text{d}^8$ ) :  $\delta$  = - 2.2 (s).

$^{29}\text{Si}$ -NMR ( 79.45 MHz, THF- $\text{d}^8$ ) :  $\delta$  = -7.8 (d,  $^2\text{J}(\text{SiP}) = 39.1$  Hz).



### Spektroskopische Daten in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

**<sup>1</sup>H-NMR (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 7.95-7.78 (m, 4 H, PPh<sub>3</sub>); 7.47-6.98 (m, 6 H, PPh<sub>3</sub>); 0.50 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0.35 (d, <sup>1</sup>J(HP) = 12.9 Hz, R<sub>2</sub> PCH(SiMe<sub>3</sub>)).

**<sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 151.3 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 14.4 Hz, ipso C); 142.2 (d, <sup>4</sup>J(CP) = < 2 Hz, para C); 131.8 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 17.1 Hz, meta C); 126.5 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 24.2 Hz, ortho C); 7.4 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 41.3 Hz, <sup>1</sup>J(CH) = 115.4 Hz, R<sub>2</sub>P-CHLi); 4.4 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 7.2 Hz, <sup>1</sup>J(CH) = 115.6 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = - 4.4 (s).

**<sup>29</sup>Si-NMR ( 79.45 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = - 7.5 (d, <sup>2</sup>J(SiP) = 33.9 Hz).

**<sup>7</sup>Li-NMR (155.51 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 1.54 (s).

**Bemerkung:** Das bei der Reaktion entstandene PhLi reagiert mit dem Lösungsmittel THF bei Raumtemperatur unter Etherspaltung und ist daher nicht NMR-spektroskopisch nachzuweisen.

### Darstellung von [Ph<sub>2</sub>P-C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Li (46)

In 10 ml THF werden 150 mg (0.366 mmol) Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 100 mg Lithiumpulver für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung verfärbt sich von Gelb nach Dunkelrot. Das nicht umgesetzte Metall wird mit einer Glassinterfritte abgetrennt und das erhaltene Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt ist mindestens 2 Wochen in THF bzw. Benzol stabil.

**Ausbeute:** > 95% (NMR-spektroskopisch ermittelt)

**C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>LiPSi<sub>2</sub>** (350.52 g /mol)

**<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 7.93 (m, 4 H, PPh<sub>3</sub>); 7.22 (m, 4 H, PPh<sub>3</sub>); 7.06 (m, 2 H, PPh<sub>3</sub>); 0.41 (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (50.32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 149.7 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 14.4 Hz, ipso C); 132.5 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 16.2 Hz, ortho C); 127.4 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 5.4 Hz, meta C); 125.5 (s, <sup>4</sup>J(CP) = < 2 Hz, para C); 6.7 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 6.3 Hz, (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 4.45 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 31.4 Hz, P-CLi(Si)<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 7.85 (s).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, THF):**  $\delta = 13.9$  (s).

**<sup>29</sup>Si-NMR (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta = -7.9$  (d,  $^3J(\text{CP}) = 17.8$  Hz).

**<sup>7</sup>Li-NMR (155.04 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta = 0.2$  (s).

**Bemerkung:** Das bei der Reaktion entstandene PhLi reagiert mit dem Lösungsmittel THF bei Raumtemperatur unter Etherspaltung und ist daher nicht NMR-spektroskopisch nachzuweisen.

## **Darstellung von Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)Li (47)**

100 mg (0.211 mmol) Ph<sub>3</sub>P=C(SiMe<sub>3</sub>)I werden in 1.5 ml THF-(d<sup>8</sup>) gelöst und bei -78°C 0.13 ml (0.232 mmol) einer Phenyllithiumlösung (Cyclohexan/Ether, 1.8 M) zugetropft. Die Lösung färbt sich schnell dunkelrot und wird für 15 Minuten bei -78°C gerührt, anschließend bei -78°C im Vakuum auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und in ein vorgekühltes NMR-Röhrchen überführt.

**C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>LiPSi** (354.43 g/mol)

**Monomer (anhand der Signalform des C<sub>Ylid</sub>-Atoms zugeordnet)**

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, THF-(d<sup>8</sup>), 183 K):**  $\delta = 8.00\text{--}7.10$  (m, PPh<sub>3</sub>);  $-0.19$  (s, SiMe<sub>3</sub>).

Bemerkung: Die Integrale sind nicht zu bestimmen.

**<sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, THF-(d<sup>8</sup>), 183 K):**  $\delta = 144.1$  (d,  $^1J(\text{CP}) = 70.2$  Hz, ipso C);  $128.1$  (s,  $^4J(\text{CP}) = < 2$  Hz, para C);  $133.2$  (d,  $^xJ(\text{CP}) = 7.7$  Hz, ortho/ meta Zuordnung nicht möglich);  $127.2$  (d,  $^xJ(\text{CP}) = 9.1$  Hz, ortho/ meta Zuordnung nicht möglich);  $20.7$  (dt,  $^1J(\text{CP}) = 51$  Hz,  $^1J(\text{CLi}) = 25$  Hz, P=CLi(SiMe<sub>3</sub>);  $7.6$  (d,  $^3J(\text{CP}) = 8.9$  Hz,  $^1J(\text{CH}) = 114.7$  Hz, SiMe<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, THF-(d<sup>8</sup>), 183 K):**  $\delta = -13.5$  (s).

**<sup>29</sup>Si-NMR (79.49 MHz, THF-(d<sup>8</sup>), 183 K):**  $\delta = -19.8$  (d,  $^2J(\text{SiP}) = 25.8$  Hz).

**<sup>7</sup>Li-NMR (155.04 MHz, THF-(d<sup>8</sup>), 183 K):**  $\delta = 1.8$  (s).

Assoziat (mindestens Dimer, vielleicht auch Trimer etc.)

(aus Gleichgewichtsmischung von Monomer und Assoziat bei 203 K bestimmt)

**<sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, THF-(d<sup>8</sup>), 203 K):**  $\delta = 6.8$  (d,  $^3J(\text{CP}) = 8.5$  Hz, SiMe<sub>3</sub>)

Bemerkung: Alle anderen Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden, da nicht sicher ist ob sie zu Monomer oder Dimer gehören. Die Signale sind auch, vielleicht auf Grund von Austauschprozessen, stark verbreitert.

**$^{31}\text{P}$ -NMR (161.97 MHz, THF- $d^8$ )**  $\delta = -1.9$  (s).

**Bemerkung:** Durch mehrere NMR-Messreihen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 183 K und 273 K wurde sichergestellt, daß die Umwandlung der Signale ineinander völlig reversibel ist. Daher wird von einem Gleichgewicht 2 verschiedener lithiierter Spezies ausgegangen.

## Darstellung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)\text{I}$ (48)

Zu einer Lösung von 2.70 g (6.71 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHI}$  in 80 ml Ether werden 670 mg (3.36 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in 20 ml Ether bei 0°C zugetropft. In der rotbraunen Lösung bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag. Nach 3 Stunden wird der entstandene farblose Feststoff mit einer Glassinterfritte abgetrennt und zweimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der braune, feste Rückstand fünfmal mit 50 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanextrakte werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene braune Feststoff zersetzt sich sowohl in Lösung wie auch im festen Zustand innerhalb eines Tages.

**$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{IPSn}$**  (565.00 g/mol)

**$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 7.90\text{--}7.85$  (m, 6 H,  $\text{PPh}_3$ );  $7.25\text{--}7.15$  (m, 9 H,  $\text{PPh}_3$ );  $0.23$  (s,  $^2\text{J}(\text{H}^{117}\text{Sn}) = 25.7$  Hz,  $^2\text{J}(\text{H}^{119}\text{Sn}) = 26.7$  Hz, 9 H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 133.9$  (d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 9$  Hz, ortho C);  $131.5$  (d,  $^4\text{J}(\text{CP}) = 2.5$  Hz, para C);  $131.4$  (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 85.3$  Hz, ipso C);  $128.5$  (d,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 11$  Hz, meta C);  $-4.8$  (d,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 1.7$  Hz,  $^1\text{J}(\text{C}^{117}\text{Sn}) = 171.5$  Hz,  $^1\text{J}(\text{C}^{119}\text{Sn}) = 179.1$  Hz,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ );  $-27.1$  (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 31.9$  Hz,  $\text{P}=\text{C}$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR (161.97 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 21.4$  (s mit Sn-Satelliten,  $^2\text{J}(\text{P}^{117}\text{Sn}) = 132$  Hz,  $^2\text{J}(\text{P}^{119}\text{Sn}) = 138$  Hz).

**$^{119}\text{Sn}$ -NMR (149.21 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 21.3$  (d,  $^2\text{J}(\text{SnP}) = 139$  Hz).

**Darstellung von [Ta(N<sup>t</sup>Bu){CH=PPh<sub>3</sub>}]<sub>3</sub>****(53)** [149]

Bei -78°C wird ein Gemenge von 0.50 g (0.967 mmol) [Ta(N<sup>t</sup>Bu)Cl<sub>3</sub>(py)<sub>2</sub>] und 1.60 g (5.8 mmol) Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> mit ca. 20 ml Toluol versetzt. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 8 h bei 25°C gerührt. Der gebildete farblose Niederschlag wird von der roten Lösung mit einer Glassinterfritte abgetrennt und dreimal mit 20 ml Toluol gewaschen. Das klare, rote Filtrat wird im Vakuum auf 10 ml eingeeengt und mit 10 ml Pentan vermischt. Im Kühlschrank wird das Produkt bei -30°C durch Fällung rein erhalten. Die Mutterlauge wird entfernt und der erhaltene, orange Feststoff mit Pentan mehrfach gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 450 mg (0.42 mmol, 43%)

kristalliner, oranger Feststoff

<b>C<sub>61</sub>H<sub>57</sub>NP<sub>3</sub>Ta</b> (1078.00 g/ mol)	<b>berechnet:</b>	C 67.97	H 5.33	N 1.30
	<b>gefunden:</b>	C 67.73	H 5.45	N 1.05

**Schmelzpunkt:** 60°C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 8.04-8.01 (m, 27 H, PPh<sub>3</sub>); 7.15-7.12 (m, 18 H, PPh<sub>3</sub>); 2.81 (d, <sup>2</sup>J(HP) = 7 Hz, 3 H, P=CHTa); 1.11 (s, 9 H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 136.8 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 81.5 Hz, ipso C); 133.6 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 9.3 Hz, ortho C); 130.1 (d, <sup>4</sup>J(CP) = 2.5 Hz, para C); 128 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 11.1 Hz, meta C); 91.5 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 49.7 Hz, <sup>1</sup>J(CH) = 125 Hz, P=CHTa); 65.5 (NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 34.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 22.5 (s).

**MS (EI) m/z:** 275 (12.3%, CHPPh<sub>3</sub><sup>+</sup>); 262 (92.6%, Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>); 183 (100%, Ph<sub>2</sub>P<sup>+</sup>); 108 (73.1%, PPh<sup>+</sup>); 78 (19.1%, Ph<sup>+</sup>).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu}$  = 3047 v (C<sub>aromat.</sub>-H), 3022 v (C<sub>aromat.</sub>-H), 2916 v (CH<sub>3</sub>), 1494, 1479, 1464s / br, 1435 vs, 1377 δ (-CH<sub>3</sub>) s, 1271 vs, 1099 br, 1033 br, 1020, 922 vs, 746 s, 707 vs, 692vs, 590 w, 580, 524 vs, 515 s.

**Kristallographische Daten:**

triklin, P-1; Z = 4; a = 1654.2 (2) pm, b = 1888.8 (3) pm, c = 2288.3 (8) pm;  $\alpha = 72.224 (19)^\circ$ ,  $\beta = 77.612 (13)^\circ$ ,  $\gamma = 89.858 (11)^\circ$ ; Zellvolumen: 6635 (3)  $10^{-30} \text{ m}^3$ ; T = 213 (2) K; Restelektronendichte:  $[+0.747/-0.414] 10^{30} \text{ e/ m}^3$ ;  $wR_2 = 0.0875$ ; R = 0.0312.

**Darstellung von  $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\{(\text{CH}_2\text{-PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\}_2(\text{CH=PPh}_3)]$  (56)**

Eine Lösung von 0.3 g (0.278 mmol)  $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)_3]$  in 10 ml Toluol wird 12 h auf  $90^\circ\text{C}$  erwärmt. Anschließend wird die Lösung auf die Hälfte eingengt, mit 10 ml Pentan versetzt und das Produkt bei  $-30^\circ\text{C}$  im Gefäß gefällt. Die überstehende Lösung wird entfernt und der Feststoff mit Pentan gewaschen. Der entstandene, gelbe Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 156 mg (0.14 mmol, 52%)

$\text{C}_{61}\text{H}_{57}\text{NP}_3\text{Ta}$ (1078.00 g/ mol)	<b>berechnet:</b>	C 67.97	H 5.33	N 1.30
	<b>gefunden:</b>	C 66.61	H 5.48	N 1.22

**Schmelzpunkt:** 125-126°C.

**$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 9.45$  (d,  $^3\text{J}(\text{HP}) = 7.3 \text{ Hz}$ , 1 H, meta H);  $9.40$  (d,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 7.7 \text{ Hz}$ , 1 H, meta H);  $4.12$  (d,  $^2\text{J}(\text{HP}) = 2.6 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{P=CHTa}$ );  $1.07$  (s, 9 H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ).

Bemerkung: Es wurden die charakteristischen Signale aufgeführt, da der Bereich zwischen 9 ppm und 6 ppm durch Überlagerungen nicht auswertbar ist.

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100.32 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 214.9$  (d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 11.2 \text{ Hz}$ , C-Ta);  $214.5$  (d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 11.4 \text{ Hz}$ , C-Ta);  $213.3$  (d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 16.4 \text{ Hz}$ , C-Ta);  $212.9$  (d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 14.8 \text{ Hz}$ , C-Ta);  $147.4$  (d,  $^x\text{J}(\text{CP}) = 23.1 \text{ Hz}$ );  $146.6$  (d,  $^x\text{J} = 22.3 \text{ Hz}$ );  $139.7$  (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 139.7 \text{ Hz}$ , ipso C);  $137.2$  (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 79.7 \text{ Hz}$ , ipso C);  $136.2$  (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 62.0 \text{ Hz}$ , ipso C);  $135.1$  (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 84.1 \text{ Hz}$ , ipso C);  $123.1$  (d,  $^x\text{J}(\text{CP}) = 12.7 \text{ Hz}$ );  $122.9$  (d,  $^x\text{J}(\text{CP}) = 12.5 \text{ Hz}$ );  $113.6$  (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 22.8 \text{ Hz}$ ,  $^1\text{J}(\text{CH}) = 126.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{P=CHTa}$ );  $63$  (s,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ );  $34.4$  (s,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ );  $13.2$  (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 33.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{P-CH}_2\text{-Ta}$ );  $12.9$  (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 25.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{P-CH}_2\text{-Ta}$ ).

Bemerkung: Die übrigen Resonanzen in der Region zwischen 140 ppm und 127 ppm können nicht zugeordnet oder sauber erfaßt werden. Es werden auf Grund der Struktur von **56** 30 verschiedene Signale für C-Atome für jedes Isomer im Bereich zwischen 140 - 120 ppm erwartet.

**$^{31}\text{P}$ -NMR (161.97 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**

Es existieren zwei Isomere im Verhältnis von 3.3 zu 1.

Hauptisomer:  $\delta = 48.5, 44.4, 24.2$

2. Isomer:  $\delta = 46.3, 44.0, 25.7$

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu} = 3049 \text{ v}$  ( $\text{C}_{\text{aromat.}}\text{-H}$ ) w,  $3034 \text{ v}$  ( $\text{C}_{\text{aromat.}}\text{-H}$ ) w,  $2901 \text{ v}$  ( $\text{C-H}$ ) w,  $1481 \text{ m}$ ,  $1460 \text{ vs}$ ,  $1437 \text{ vs}$ ,  $1377 \delta$  ( $\text{-CH}_3$ ) vs,  $1251 \text{ vs}$ ,  $1105 \text{ vs}$ ,  $933 \text{ vs}$ ,  $796 \text{ s}$ ,  $781 \text{ s}$ ,  $750 \text{ vs}$ ,  $742 \text{ vs}$ ,  $729 \text{ vs}$ ,  $719 \text{ vs}$ ,  $707 \text{ vs}$ ,  $692 \text{ vs}$ ,  $582 \text{ s}$ ,  $518 \text{ vs}$ .

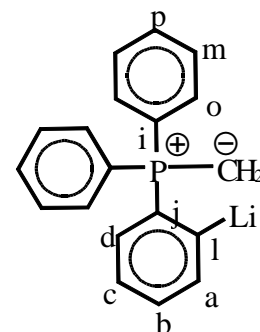
**Kristallographische Daten:**

triklin,  $P1$ ;  $Z = 2$ ;  $a = 1278.7$  (2) pm,  $b = 1467.3$  (2) pm,  $c = 1857.0$  (2) pm;  $\alpha = 95.862$  (12) $^\circ$ ,  $\beta = 103.661$  (13) $^\circ$ ,  $\gamma = 103.489$  (13) $^\circ$ ; Zellvolumen:  $3246.4$  (6)  $10^{-30} \text{ m}^3$ ;  $T = 193$  (2) K; Restelektronendichte:  $[+1.383/-2.383] 10^{-30} \text{ e}/\text{m}^3$ ;  $wR_2 = 0.1487$ ;  $R = 0.0590$ .

**Darstellung von  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Li})\text{Ph}_2\text{P=CH}_2$**

**(69)** [171]

In 2 ml THF-  $d^8$  werden 100 mg (0.354 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P=CH}_2$  gelöst, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und 0.22 ml t-BuLi in Hexan (1.6 M) zugetropft. Die gelbe Lösung färbt sich rot und wird für 15 Minuten bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend bei  $-78^\circ\text{C}$  im Vakuum auf ungefähr die Hälfte eingeeengt und dann in ein gekühltes NMR-Röhrchen überführt und sofort kernresonanzspektroskopisch bei  $-100^\circ\text{C}$  vermessen.



**$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{LiP}$**  (282.25 g/mol)

**$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz, THF- $d^8$ ):**  $\delta = 8.20$  (d,  $J(\text{HX}) = 6.2 \text{ Hz}$ , 1 H);  $7.52$  (q,  $J(\text{HX}) = 10.6 \text{ Hz}$ ,  $J(\text{HX}) = 8.05 \text{ Hz}$ , 4 H);  $7.45$  (q,  $J(\text{HX}) = 5.85 \text{ Hz}$ ,  $J(\text{HX}') = 7.68 \text{ Hz}$ , 4 H);  $7.28\text{-}7.38$

(m, 2 H); 6.96 (t,  $J(\text{HX}) = 6.95$  Hz, 1 H); 6.86 (t,  $J(\text{HX}) = 8.42$  Hz, 1 H); 6.73-6.80 (m, 1 H); 0.04 (d,  $^2J(\text{HP}) = 5.5$  Hz, 2 H).

Bemerkung: X und X' stehen für H oder P

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100.32 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):**  $\delta = 211.3$  (d,  $^2J(\text{CP}) = 60(2)$  Hz,  $^1J(\text{C}^7\text{Li}) = 26(1)$  Hz,  $\text{C}_i$ ); 142.25 (d,  $^3J(\text{CP}) = 30.8$  Hz, CH,  $\text{C}_a$ ); 140.8 (d,  $^1J(\text{CP}) = 116.9$  Hz,  $\text{C}_j$ ); 138.5 (d,  $^1J(\text{CP}) = 67.6$  Hz,  $\text{C}_i$ ); 132.7 (d,  $^2J(\text{CP}) = 8.7$  Hz, CH,  $\text{C}_o$ ); 131.7 (d,  $^3J(\text{CP}) = 25.6$  Hz,  $\text{C}_c$ ); 130.2 (d,  $^4J(\text{CP}) = 2$  Hz,  $\text{C}_p$ ); 128.5 (d,  $^3J(\text{CP}) = 10.1$  Hz,  $\text{C}_m$ ); 126 (d,  $^4J(\text{CP}) = 4.3$  Hz, CH,  $\text{C}_b$ ); 121.9 (d,  $^2J(\text{CP}) = 13.7$  Hz, CH,  $\text{C}_d$ ); -4.5 (dd,  $^1J(\text{CP}) = 49(1)$  Hz,  $^4J(\text{CP}) = 15(1)$  Hz,  $^1J(\text{CH}) = 135(6)$  Hz (Wert nicht exakt bestimmbar durch die Breite des Signals,  $\text{CH}_2$ ).

Die Signalzuordnung erfolgte gemäß den durch *M. Schlosser et al.* durchgeführten Untersuchungen [171].

**$^{31}\text{P}$ -NMR (161.97 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):**  $\delta = 31.8$  (s).

**$^7\text{Li}$ -NMR (155.04 MHz, THF- $\text{d}^8$ ):**  $\delta = 4.1$  (s).

## Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ (5) mit t-BuLi

Zu einer Lösung von 100 mg (0.286 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{H}$  in 2 ml THF- $\text{d}^8$  werden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.18 ml (0.288 mmol) einer 1.6 M Lösung von t-BuLi in Hexan getropft. Die Lösung wird für 5 min gerührt und dann auf die Hälfte eingengt. Die Lösung wird in ein auf  $-78^\circ\text{C}$  vorgekühltes NMR-Röhrchen überführt und dann bei verschiedenen Temperaturen ( $-78^\circ\text{C}$  bis  $0^\circ\text{C}$ ) NMR-spektroskopisch vermessen. Es ist keine Reaktion beobachtbar. Mit fortschreitender Zeit wird immer mehr Etherspaltung beobachtet.

Wird die THF-Lösung des Ylids bei höheren Temperaturen ( $-20^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$ , Raumtemperatur) mit t-BuLi versetzt ist ebenfalls keine Reaktion festzustellen.

## Darstellung von $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Li})\text{Ph}_2\text{P}=\text{CHMe}$ (80)

In 2 ml THF-  $\text{d}^8$  werden 100 mg (0.34 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHMe}$  gelöst, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und 0.22 ml t-BuLi in Hexan (1.6 M) zugetropft. Die Lösung färbt sich rot und wird für 15 Minuten bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend bei  $-78^\circ\text{C}$  im Vakuum auf ungefähr die Hälfte

eingeeengt und dann in ein gekühltes NMR-Röhrchen überführt. Das NMR-Probenröhrchen wird viermal für etwa 30 s auf Raumtemperatur erwärmt und das entstandene Butan durch drei „pump&freeze“ Zyklen entfernt. Die Probe wird im Anschluß kernresonanzspektroskopisch vermessen.

**C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>LiP** (296.28 g/mol)

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, THF-d<sup>8</sup>):** δ = 8.10 (breites Signal, 1 H); 7.5-7.1 (breites Signal, m, 10 H); 6.8 (breites Signal, 1 H); 6.65 (breites Signal, 1 H); 6.55 (breites Signal, 1 H); 1.45 (d, J(HX) = 20.2 Hz, 3 H); 0.2 (s, 1 H).

Bemerkung: Es gelang weder bei 173 K noch bei 233 K eine gute Auflösung zu erreichen, die die Bestimmung von Multiplizitäten ermöglicht hätte.

**<sup>13</sup>C-NMR (100.32 MHz, THF-d<sup>8</sup>):** δ = 211.4 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 50(5) Hz, <sup>1</sup>J(C<sup>7</sup>Li) = 29(3) Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Li); 142.1 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 28.6 Hz, CH, C<sub>a</sub>); 139.9 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 117.1 Hz, C<sub>j</sub>); 135.3 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 64.9 Hz, C<sub>i</sub>); 133.5 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 7.6 Hz, CH, C<sub>o</sub>); 131.2 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 25.1 Hz, C<sub>c</sub>); 130.2 (d, <sup>4</sup>J(CP) < 2 Hz, C<sub>p</sub>); 128.5 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 9.5 Hz, C<sub>m</sub>); 126.0 (d, <sup>4</sup>J(CP) = 4.0 Hz, CH, C<sub>b</sub>); 122.2 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 13.5 Hz, CH, C<sub>d</sub>); 35.9 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 19.2 Hz, P=CH(CH<sub>3</sub>)); 4.1 (dd, <sup>1</sup>J(CP) = 62(1) Hz, <sup>4</sup>J(CP) = 19(1) Hz, <sup>1</sup>J(CH) = 137(7) Hz, P=CHMe);

Bemerkung: Die Signalzuordnung erfolgte gemäß Verbindung **69**.

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, THF-d<sup>8</sup>):** δ = 24.0 (s).

**<sup>7</sup>Li-NMR (155.04 MHz, THF-d<sup>8</sup>):** δ = 3.8 (s).

## **Darstellung von (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Li)Ph<sub>2</sub>P=CD<sub>2</sub> (83)**

In 1 ml DME werden 75 mg (0.269 mmol) Ph<sub>3</sub>P=CD<sub>2</sub> gelöst, auf –78°C gekühlt und 0.20 ml t-BuLi in Hexan (1.35 M, 0.269 mmol) zugetropft. Die gelbe Lösung färbt sich rot und wird für 15 Minuten bei –78°C gerührt und dann in ein gekühltes NMR-Röhrchen überführt. Es wird 1 Tropfen C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> als interner Standard zugesetzt und die Probe anschließend bei verschiedenen Temperaturen (–60°C, –40°C, –20°C, 0°C) vermessen.

**<sup>2</sup>H-NMR (61.4 MHz, DME):** δ = –0.2 (breites Singulett, P=CD<sub>2</sub>); 1.51 (s, t-Bu-D).

Die Signale zeigen temperaturabhängige Linienbreiten.



## Darstellung von $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{-\text{S}-\text{C}(\text{S})-(\text{CH}=\text{PPh}_3)\}]$ (**86**) [26]

Zu 200 mg  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3(\text{CH}=\text{PPh}_3)]$  (0.296 mmol) werden 5 ml Kohlenstoffdisulfid gegeben und die Lösung bei Raumtemperatur 5 Minuten gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit 10 ml Pentan gewaschen. Der gelbe, feinkristalline Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Aus einem 1:2 Gemisch aus Toluol und Pentan gelang es bei  $-20^\circ\text{C}$  Einkristalle der Verbindung **86** zu erhalten.

**Ausbeute:** 213 mg (0.29 mmol, 96%)

gelber, mikrokristalliner Feststoff

$\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{PReS}_2$  (751.02)

**berechnet:** C 51.18 H 5.77 N 5.60

**gefunden:** C 50.79 H 5.61 N 5.52

**Schmelzpunkt:**  $112^\circ\text{C}$  (Zers.).

**$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 7.81-7.76 (m, 6 H,  $\text{PPh}_3$ ); 7.19-7.14 (m, 3 H,  $\text{PPh}_3$ ); 7.10-7.05 (m, 6 H,  $\text{PPh}_3$ ); 5.77 (d,  $^2\text{J}(\text{HP}) = 31.5$  Hz, 1 H,  $\text{CHPPH}_3$ ); 1.45 (s, 27 H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 201.4 (d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 8.0$  Hz,  $\text{SC}(\text{S})\text{C}=\text{P}$ ) =; 133.8 (d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 9.9$  Hz, ortho C); 132.1 (d,  $^4\text{J}(\text{CP}) = 2.6$  Hz, para C); 128.9 (d,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 12.2$  Hz, meta C); 125.8 (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 91.6$  Hz, ipso C); 82.7 (d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 110.3$  Hz,  $^1\text{J}(\text{CH}) = 167.9$  Hz,  $\text{P}=\text{C}$ ); 69.0 (s,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ); 31.6 (s,  $^1\text{J}(\text{CH}) = 126.9$  Hz,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR (161.97 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 4.4 (s).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu}$  = 3030 v ( $\text{C}_{\text{aromat.}}-\text{H}$ ) br, 2968 v (C-H) m, 1480 m, 1436 s, 1396 vs/br v (C-S), 1356 s, 1264 m, 1204 vs/ br v ( $\text{Re}=\text{N}-\text{C}$ ), 1104 (C=S) s, 1028 w, 996 w, 920 s, 820 m, 752 s, 720 s, 688 s, 664 w, 620 w, 592 w, 516 s, 503 s, 492 s, 460 w.

### Kristallographische Daten:

monoklin,  $\text{P2}_1/\text{n}$ ;  $Z = 4$ ;  $a = 1075.8$  (1) pm,  $b = 1882.6$  (1) pm,  $c = 1860.8$  (2) pm;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90.380$  (10) $^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ; Zellvolumen:  $3768.6$  (6)  $10^{-30}$  m<sup>3</sup>;  $T = 203$  (2) K; Restelektronendichte:  $[+0.511/-0.822]$   $10^{30}$  e/ m<sup>3</sup>;  $\text{wR}_2 = 0.0714$ ;  $R = 0.0334$ .

## Darstellung von $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{-\text{CPh}_2\text{-C(O)-CH=PPh}_3\}]$ (88) [26]

Eine Lösung von 450 mg (0.666 mmol)  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3(\text{CH=PPh}_3)]$  in 25 ml THF werden 129 mg (0.666 mmol) Diphenylketen langsam zugetropft. Dabei vertieft sich die rote Farbe der Lösung. Die Lösung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 5 ml eingeeengt. Bei der Zugabe von ca. 30 ml Pentan zu der Reaktionslösung wird ein beiger Feststoff ausgefällt. Der erhaltene Feststoff wird zweimal mit 20 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus Toluol konnte durch langsames Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse gewonnen werden.

**Ausbeute:** 469 g (0.54 mmol, 81%)

gelbe, stäbchenförmige Kristalle

$\text{C}_{45}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{OPRe}$ (869.11 g/ mol)	<b>berechnet:</b>	C 62.19	H 6.15	N 4.83
	<b>gefunden:</b>	C 61.78	H 6.09	N 4.65

**Schmelzpunkt:**  $152^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 8.05 (d,  $^3\text{J}(\text{HH})$  = 7.3 Hz, 4 H, ortho Position Ph); 7.86-7.73 (m, 6 H,  $\text{PPh}_3$ ); 7.34 (t,  $^3\text{J}(\text{HH})$  = 7.7 Hz, 4 H, meta Position Ph); 7.16-7.02 (m, 11 H,  $\text{PPh}_3$  und para Ph); 4.08 (d,  $^2\text{J}(\text{HP})$  = 28.9 Hz, 1 H,  $\text{CH=PPh}_3$ ); 1.39 (s, 27 H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 197.7 (d,  $^2\text{J}(\text{CP})$  = 4.5 Hz,  $\text{CPh}_2\text{-CO-CH=PPh}_3$ ); 151 (s, ipso C, Ph); 133.7 (d,  $^2\text{J}(\text{CP})$  = 9.9 Hz, ortho C,  $\text{PPh}_3$ ); 133.3 (s, meta C, Ph); 131.5 (d,  $^4\text{J}(\text{CP})$  = 2.8 Hz, para C,  $\text{PPh}_3$ ); 128.8 (d,  $^1\text{J}(\text{CP})$  = 91.2 Hz, ipso C,  $\text{PPh}_3$ ); 128.5 (d,  $^3\text{J}(\text{CP})$  = 12.1 Hz, meta C,  $\text{PPh}_3$ ); 127.1 (s, ortho C, Ph); 124.3 (s, para C, Ph); 81.2 (d,  $^3\text{J}(\text{CP})$  = 13.7 Hz,  $\text{Re-C}(\text{Ph})_2$ ); 68.5 (s,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ); 54.2 (d,  $^1\text{J}(\text{CP})$  = 108.8 Hz,  $^1\text{J}(\text{CH})$  = 167.0 Hz,  $\text{P=C}$ ); 31.3 (s,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$  (161.97 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  = 16.1 (s).

**MS (EI) m/z:** 800 ( $\text{M}^+ - \text{NC}(\text{CH}_3)_3 + \text{H}$ ); 504 (18.1%); 502 (16.7%); 308 (17.5%); 277 (31.4%); 215 (17.2%); 201 (24.7%); 57 (23.7%,  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu}$  = 3030  $\text{v}$  ( $\text{C}_{\text{aromat.}}\text{-H}$ ) w, 2936  $\text{v}$  (C-H), 1592, 1540  $\text{v}$  (C=O) vs, 1356 s, 1256 m ( $\text{Re=N-C}$ ), 1208 ( $\text{Re=N-C}$ ) s, 1220 s, 1124 s, 1104 s, 1080 m, 1028 m, 896 m, 872 m, 804 m, 757 m, 748 m, 712 s, 692 s, 600 m, 568 m, 525 s, 512 s, 492 m, 460 w, 424 w.

**Kristallographische Daten:**

monoklin,  $P2_1/c$ ;  $Z = 4$ ;  $a = 1909.9$  (1) pm,  $b = 1133.8$  (1) pm,  $c = 1949.6$  (1) pm;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 95.335$  (9)°,  $\gamma = 90^\circ$ ; Zellvolumen:  $4203.5$  (5)  $10^{-30}$  m<sup>3</sup>;  $T = 193$  (2) K; Restelektronendichte:  $[+1.919/-2.073]$   $10^{30}$  e/ m<sup>3</sup>;  $wR_2 = 0.1416$ ;  $R = 0.0541$ .

**Darstellung von  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3\{-\text{C}-(\text{CO}-\text{NH}^t\text{Bu})=\text{PPh}_3\}]$  (89) [26]**

In 15 ml Toluol werden 200 mg (0.3 mmol)  $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3(\text{CH}=\text{PPh}_3)]$  und 30 mg (0.3 mmol)  $^t\text{BuNCO}$  bei  $0^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Nach 1h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene rotorange, etwas ölige Rückstand in Pentan aufgenommen. Aus der Pentanlösung kristallisiert das Produkt bei  $-30^\circ\text{C}$  als dunkelgelber Feststoff. Das erhaltene Produkt wird mit einer Glassinterfritte abgetrennt und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 211 g (0.27 mmol, 91%)

dunkelgelbe Kristalle

<b>C<sub>36</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>OPRe</b> (774.01 g/ mol)	<b>berechnet:</b>	C 55.86	H 6.77	N 7.24
	<b>gefunden:</b>	C 55.57	H 6.69	N 6.84

**Schmelzpunkt:**  $235^\circ\text{C}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta = 7.94$ - $7.98$  (m, 9 H, PPh<sub>3</sub>);  $6.98$ - $7.07$  (m, 6 H, PPh<sub>3</sub>);  $6.75$  (s, br, 1 H, NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);  $1.52$  (s, 9 H, NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);  $1.38$  (s, 27 H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta = 176.1$  (d,  $^2J(\text{CP}) = 4.8$  Hz, C(O)NH<sup>t</sup>Bu);  $134.6$  (d,  $^2J(\text{CP}) = 8.6$  Hz, ortho C);  $133.1$  (d,  $^1J(\text{CP}) = 89.8$  Hz, ipso C);  $130.4$  (d,  $^4J(\text{CP}) = 2.7$  Hz, para C);  $127.7$  (d,  $^3J(\text{CP}) = 11.9$  Hz, meta C);  $67.5$  (s, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);  $67.4$  (d,  $^1J(\text{CP}) = 78.5$  Hz, P=C);  $51.0$  (d,  $^4J(\text{CP}) = 2.9$  Hz, NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);  $32.0$  (s, ReNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);  $29.9$  (s, NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta = 28.0$  (s).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu} = 3452$  (N-H) w,  $3055$  v (C<sub>aromat.</sub>-H);  $2899$  v (C-H) s,  $2854$  m,  $1658$  v (C=O) vs,  $1597$   $\delta$  (C=O) s,  $1456$  vs,  $1377$  vs,  $1356$  vs,  $1261$  s,  $1207$  vs / br  $\square$  (Re=N-C),  $1101$  s,  $1024$  w,  $804$  m,  $752$  s,  $719$  s,  $704$  s,  $692$  s,  $597$  w,  $536$  s,  $520$  s,  $486$  m.

**Kristallographische Daten:**

triklin, P-1; Z = 4; a = 1289.4 (2) pm, b = 1667.7 (5) pm, c = 1785.9 (4) pm;  $\alpha = 84.37 (3)^\circ$ ,  $\beta = 89.167 (16)^\circ$ ,  $\gamma = 87.564 (15)^\circ$ ; Zellvolumen: 3817.9 (15)  $10^{-30} \text{ m}^3$ ; T = 223 (2) K; Restelektronendichte:  $[+1.216/-2.000] 10^{-30} \text{ e/ m}^3$ ;  $wR_2 = 0.1587$ ; R = 0.0604.

**Darstellung von  $[\text{CpTiCl}_2\{\text{CH=PPh}_3\}]$  (91)****a.) ausgehend von  $[\text{CpTiCl}_3]$  und  $\text{Ph}_3\text{P=CH}_2$** 

Zu einer Lösung von 500 mg (2.28 mmol)  $[\text{CpTiCl}_3]$  in 20 ml Benzol werden 1.26 g  $\text{Ph}_3\text{P=CH}_2$  (4.56 mmol), in kleinen Portionen bei Raumtemperatur langsam zugegeben. Die rote Suspension wird für 12 h gerührt und der entstandene farblose Feststoff mit einer Glassinterfritte abgetrennt. Dieser Feststoff wird dreimal mit 10 ml Benzol gewaschen und das rote Filtrat im Anschluß mit ungefähr 50 ml Pentan versetzt, wobei ein rotbrauner Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird so lange mit Pentan gewaschen, bis die überstehende Lösung farblos bleibt. Der Feststoff wird in wenig Toluol gelöst und das Produkt bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert. Die überstehende Lösung wird abgetrennt und das erhaltene Produkt im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 292 mg (0.638 mmol, 28%).

rotbraune Kristalle

**b.) ausgehend von  $[\text{CpTiCl}_3]$  und  $\text{Ph}_3\text{P=C(SnPh}_3\text{)H}$  (94)**

Zu einer Lösung von 1 g (1.6 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P=C(SnPh}_3\text{)H}$  in 10 ml Toluol werden 351 mg (1.6 mmol)  $[\text{CpTiCl}_3]$  gelöst in 20 ml Toluol bei  $0^\circ\text{C}$  langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 24 h gerührt. Mit 100 ml Pentan wird ein rotbrauner Feststoff gefällt der dreimal mit 50 ml Pentan gewaschen wird. Der Feststoff wird in wenig Toluol gelöst und bei  $-30^\circ\text{C}$  das rotbraune Produkt ausgefällt. Die überstehende Lösung wird entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 139 mg (0.304 mmol, 19%)

rotbrauner, amorpher Feststoff

**C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>2</sub>PTi** (459.19 g/mol)

**Schmelzpunkt:** 89-92°C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 11.07 (d, <sup>2</sup>J(HP) = 5.85 Hz, 1 H, CHPPh<sub>3</sub>); 7.6-7.4 (m, 6 H); 7.2-7.08 (m, 9 H); 6.25 (s, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 191.2 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 41.1 Hz, CH=PPh<sub>3</sub>); 133.4 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 9.9 Hz, ortho C); 132.2 (d, <sup>4</sup>J(CP) = 2.8 Hz, para C); 129 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 11.8 Hz, meta C); 128.9 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 87.4 Hz, ipso C); 114.2 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

**<sup>31</sup>P (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 8.6.

**MS (EI) m/z:** 458 (0.1 %, M<sup>+</sup>); 275 (44.8 %, M<sup>+</sup> - CpTiCl<sub>2</sub>); 262 (23.3 %, Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>); 200 (3.8 %, CpTiCl<sub>2</sub>Me<sup>+</sup> + H); 184 (22.2 %, CpTiCl<sub>2</sub><sup>+</sup>), 183 (84.2 %, Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup> - Ph); 148 (13.3 %, CpTiCl<sup>+</sup>); 108 (58.1 %, Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup> - 2 H); 65 (17.6 %, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), 40 (100 %)

#### **Kristallographische Daten:**

monoklin, P2<sub>1</sub>/c; Z = 4; a = 986.8 (1) pm, b = 1818.3 (2) pm, c = 1455.8 (2) pm;  $\alpha$  = 90°,  $\beta$  = 108.607 (8)°,  $\gamma$  = 90°; Zellvolumen: = 2475.8 (4) 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>; T = 213 (2) K; Restelektronendichte: [+0.298/-0.272] 10<sup>30</sup> e/ m<sup>3</sup>; wR<sub>2</sub> = 0.1343; R = 0.0561.

### **Darstellung von Ph<sub>3</sub>P=C(SnPh<sub>3</sub>)H (94)**

Zu einer Lösung von 20.00 g (72.4 mmol) Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> in 200 ml Toluol wird langsam eine Lösung von 13.94 g (36.3 mmol) Ph<sub>3</sub>SnCl in 100 ml Toluol zugetropft. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wird für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene, farblose Feststoff wird anschließend mit einer Glassinterfritte von der gelben Lösung abgetrennt. Das Filtrat wird auf 50 ml eingeeengt, mit Pentan versetzt und das hellgelbe Produkt bei -30°C im Tiefkühlschrank ausgefällt. Das Produkt wird dreimal mit 20 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 16.13 g (25.81 mmol, 71%)

<b>C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>PSn</b> (625.32 g/ mol)	<b>berechnet:</b>	C 71.07	H 5.00
	<b>gefunden:</b>	C 69.00	H 5.02

**Schmelzpunkt:** 177-178°.

**<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 7.85-7.70 (m); 7.70-7.70 (m); 7.31-7.22 (m); 7.10-7.07 (m); 7.07-7.00 (m); 1.62 (d, <sup>2</sup>J(HP) = 13.2 Hz, 1 H, P=CH(SnPh<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.32 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 143.5 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 3.5 Hz; <sup>1</sup>J(C<sup>x</sup>Sn) = 250-260 Hz, ipso C, PhSn); 137.3 (s mit Sn-Satelliten, <sup>3</sup>J(C<sup>x</sup>Sn) = 18.9 Hz, meta C, PhSn); 134.9 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 85.2 Hz, ipso C, PhP) =; 132.8 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 9.7 Hz, ortho C, PhP) =; 130.8 (d, <sup>4</sup>J(CP) = 2.5 Hz, para C, PhP) =; 128.3 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 15.5 Hz, meta C, PhP) =; 128.3 (s, para C, PhSn); 128.3 (s mit Sn-Satelliten, <sup>2</sup>J(C<sup>x</sup>Sn) = 24.4 Hz, ortho C, PhSn); -7.7 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 86.8 Hz; <sup>1</sup>J(CH) = 145.4 Hz, P=C).

**<sup>31</sup>P-NMR (161.97 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 25.6 (s mit Sn-Satelliten, <sup>2</sup>J(P<sup>117</sup>Sn) = 110 Hz, <sup>2</sup>J(C<sup>119</sup>Sn) = 116 Hz).

**<sup>119</sup>Sn-NMR (149.21 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = - 74.9 (d, <sup>2</sup>J(SnP) = 117 Hz).

**MS (EI) m/z:** 626 (44.7%, M<sup>+</sup>); 550 (72.6%, M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + H<sup>+</sup>); 351 (75.3%, Ph<sub>3</sub>Sn<sup>+</sup>); 275 (100%, Ph<sub>3</sub>PCH<sup>+</sup>).

**IR (Nujol):**  $\tilde{\nu}$  = 3056 v (C<sub>aromat.</sub>-H) m; 1963 v (C-H) m; 1890 m; 1815 m; 1766 m; 1568 s; 1377 s; 1329 m; 1305 m; 1178 vs, 1157 vs, 1114 vs, 966 vs, 848 m; 748 m; 725 vs, 715 vs, 692 vs, 655 s; 619 s; 607 vs, 542 m; 522 vs, 515 vs, 455 vs.

### Darstellung von 1,3-Diphenylallen

Eine Lösung von 277 mg (0.459 mmol) Ph<sub>3</sub>P=C(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 1 ml Toluol wird mit 0.09 ml, (97 mg, 0.918 mmol) Benzaldehyd versetzt und 45 min auf 100°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 2 ml Ether aufgenommen und im Anschluß auf einer Flashsäule (2.5 bar, 50 g Aluminiumoxid-neutral) chromatografiert (Laufmittel Et<sub>2</sub>O/PE = 1/15).

**Ausbeute:** 66 mg (0.34 mmol, 74%)

farbloser Feststoff

**C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>** (192.26 g/ mol)

R<sub>f</sub> (Et<sub>2</sub>O/PE = 1/10) 0.90

**<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.40-7.28 (m, 8 H); 7.22 (t, J(HH) = 7.1 Hz, 2 H); 6.78 (m, 2 H); 6.65 (s, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 207.8 (C=C=C); 133.6 (ipso-C); 128.7; 127.3 (para-C); 127.0; 98.4 (CH=C=CH).

### **Darstellung von 1,3-Di(4-methoxy-phenyl)-allen**

Eine Lösung von 277 mg (0.459 mmol) Ph<sub>3</sub>P=C(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 5 ml Toluol wird mit 0.11 ml, (125 mg, 0.918 mmol) 4-Methoxybenzaldehyd versetzt und 110 min auf 100°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 2 ml Ether aufgenommen und im Anschluß auf einer Flashsäule (2.5 bar, 50 g Aluminiumoxid-neutral) chromatografiert (Laufmittel Et<sub>2</sub>O/PE = 1/10).

**Ausbeute:** 81 mg (0.321 mmol, 69%).

farbloser Feststoff

**C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>** (252.31 g/ mol)

R<sub>f</sub> (Et<sub>2</sub>O/PE = 1/10) 0.45

**<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.12 (t, J(HH) = 7.9 Hz, 2 H); 6.84 (d, J(HH) = 7.7 Hz, 2 H); 6.78 (m, 2 H); 6.68 (dd, J(HH) = 8.1 Hz, J(HH) = 2.2 Hz, 2 H); 6.46 (s, 2 H); 3.68 (3 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 207.8 (C=C=C); 159.9 (quartäres C); 135.1 (quartäres C); 129.7; 119.6; 113.1; 112.2; 98.4 (CH=C=CH); 55.2 (O-CH<sub>3</sub>).

Die NMR-Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen NMR-Daten überein [104].

## Darstellung von 1,3-Di(4-brom-phenyl)-allen

Eine Lösung von 277 mg (0.459 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  in 5 ml Toluol wird mit 170 mg, (0.918 mmol) 4-Brombenzaldehyd versetzt und 110 min auf 100°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 2 ml Ether aufgenommen und im Anschluß auf einer Flashsäule (2.5 bar, 75 g Aluminiumoxid-neutral) mit Ether chromatografiert.

**Ausbeute:** 49 mg (0.14 mmol, 31%)

farbloser Feststoff

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Br}_2$  (350.05 g/mol)

$R_f$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) 0.72

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.32 (d,  $^2J(\text{HH})$  = 8.4 Hz, 4 H); 7.08 (d,  $^2J(\text{HH})$  = 8.4 Hz, 4 H); 6.43 (s, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 208.2 (C=C=C); 133.7 (quartäres C); 131.5; 128.3; 121.2 (quartäres C); 98.3 (CH=C=CH).

Die NMR-Daten stimmen mit [200] überein.

## Darstellung von 1,3-Di(Trifluoromethyl-) 1,3-di(phenyl)-allen

Eine Lösung von 277 mg (0.459 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$  in 0.5 ml 1,1,1-Trifluoroacetophenon wird für 12 h auf 160°C erwärmt. Der Rückstand wird mit 2 ml Ether aufgenommen und im Anschluß auf einer Flashsäule (2.5 bar, 75 g Aluminiumoxid-neutral) chromatografiert (Laufmittel:  $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$  = 1/20).

**Ausbeute:** 72 mg (0.22 mmol, 48%)

farbloses Öl

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_6$  (328.26 g/mol)



$R_f$  (Et<sub>2</sub>O/PE = 1/10) 0.78

**<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.46-7.36 (m, 4 H); 7.36-7.26 (m, 6 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 205.8 (m, C=C=C); 129.7; 129.2; 127.5; 127.3 (ipso-C); 123.1 (q, <sup>1</sup>J(CF) = 275.5 Hz, CF<sub>3</sub>); 109.9 (q., <sup>2</sup>J(CF) = 35.2 Hz, C=C=C).

**MS (hochauflösend):** 328.068 (C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>F<sub>6</sub>)

Die NMR-Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen NMR-Daten überein [140].

## Darstellung von 1,3-Di(2-phenyl-vinyl)-allen

Zu einer Lösung von 300 mg (0.5 mmol) Ph<sub>3</sub>P=C(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 1 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> werden 0.02 ml Zimtaldehyd getropft. Die sich von gelb nach rot verfärbende Lösung wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Von der Lösung wird ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen, das die vollständige Umsetzung des Aldehyds und des Ylids anzeigt. Von der Reaktionsmischung wird ein <sup>13</sup>C-NMR und ein DC (Laufmittel: Et<sub>2</sub>O/PE = 1:10) angefertigt.

Die Reaktionsmischung wird im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit, mit 2 ml Ether aufgenommen und im Anschluß auf einer Flashsäule (2.5 bar, 15 g Aluminiumoxid-neutral) chromatografiert (Laufmittel: Et<sub>2</sub>O/PE = 1/10). Es können keine organischen Verbindungen isoliert werden.

**Bemerkung:** Obwohl der Aldehyd über ausgeheiztem MgSO<sub>4</sub> getrocknet, destilliert und im Anschluß über Molsieb aufbewahrt wurde, gelang es nicht alles Wasser zu entfernen. Das nichtstöchiometrische Verhältnis der Reaktanden ist darauf zurückzuführen.

**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 214.0 (C=C=C); 98.4 (CH=C=CH).

**Bemerkung:** Vermessen wurde die Reaktionslösung (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). Eine zweifelsfreie Zuordnung der anderen Signale war nicht möglich.





---

## Literatur

---

- [1] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie* (Hrsg.: H. J. Schäfer, D. Hoppe, G. Erker), Weinheim-VCH, **1995**, 1. Aufl.
- [2] B. Römer, G. G. Gatev, M. Zhong, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2919-2924.
- [3] P.v.R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467-6475.
- [4] M. Braun, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 444-465; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 430-451.
- [5] S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 837-840.
- [6] P. v. R. Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1141-1150.
- [7] D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 780-784.
- [8] D. J. Ager, *Org. React.* **1990**, 1-223.
- [9] E. J. Corey, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1134-1135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1075-1076.
- [10] E. J. Corey, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1135-1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1077-1078.
- [11] W. S. Wadsworth jr., W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1733-1738.
- [12] W. S. Wadsworth jr., *Org. React.* **1977**, *25*, 73-253.
- [13] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klebe, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2499-2505.
- [14] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie* (Hrsg.: H. J. Schäfer, D. Hoppe, G. Erker), Weinheim-VCH, **1995**, 1. Aufl., S. 52-56.
- [15] D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339-1374.
- [16] *Römpf Chemie Lexikon* (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz), **1992**, 9. Aufl., Bd. 6, S. 5091.
- [17] B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863-927.
- [18] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980-1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907-927.
- [19] A. H. Li, L. X. Dai, V. K. Aggarwal, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2341-2372.
- [20] D. J. Burton, Z. Y. Yang, W. M. Qiu, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1641-1715.
- [21] H. Schmidbaur, J. Jeong, A. Schier, W. Graf, D. L. Wilkinson, G. Müller, C. Krüger, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 341-352.
- [22] N. W. Mitzel, D. H. Brown, S. Parsons, P. T. Brain, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1767-1770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1670-1672.
- [23] M. Schlosser, K. F. Christmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *708*, 1-35.
- [24] H. J. Bestmann, A. J. Kos, P. V. Schleyer, K. Witzgall, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1331-1349.
- [25] M. Schopf, *Aufbau, Struktur und Reaktivität höhervalenter Komplexe der Chromtriade und des Rheniums mit Phosphoryliden und davon abgeleiteten Liganden* Dissertation, Würzburg, **1997**.
- [26] K. Weber, *Phosphorylid-Chemie von Chrom (VI), Molybdän (VI), Wolfram (VI) und Rhenium (VII) - Neue Wege zu Verbindungen mit Metall-Stickstoff- und Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen* Dissertation, Würzburg, **1994**.

- [27] J. Stephan Dissertation in Vorbereitung, Marburg.
- [28] H. Yamataka, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7530-7536.
- [29] H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 62-70.
- [30] L. Weber, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2779-2782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2618-2621.
- [31] M. M. Francel, R. C. Pellow, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3723-3728.
- [32] O. I. Kolodiaznyi, *Phosphorus Ylides*, Wiley - VCH, Weinheim, **1999**, 1. Aufl., S. 254.
- [33] K. H. Dreihäupl, K. Angermaier, J. Riede, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1599-1603.
- [34] O. I. Kolodiaznyi, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1855-1929.
- [35] N. W. Mitzel, A. Schier, H. Beruda, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1053-1059.
- [36] F. Breitsameter, A. Schmidpeter, A. Schier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 381-388.
- [37] H. P. Schrodel, H. Nöth, M. Schmidt-Amelunxen, W. W. Schoeller, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.-Recueil* **1997**, *130*, 1801-1805.
- [38] A. Schmidpeter, H. Nöth, G. Jochem, H. P. Schrodel, K. Karaghiosoff, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 379-393.
- [39] H. J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 617-620.
- [40] O. I. Kolodiaznyi, *Phosphorus Ylides*, Wiley - VCH, Weinheim, **1999**, 1. Aufl.
- [41] G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7169-7172.
- [42] O. I. Kolodiaznyi, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1855-1929, S.1883.
- [43] O. I. Kolodiaznyi, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1855-1929, S.1904.
- [44] G. Jochem, H. Nöth, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1117-1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1089-1091.
- [45] G. Jochem, A. Schmidpeter, M. Thomann, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 708-711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 663-665.
- [46] A. Schmidpeter, G. Jochem, K. Karaghiosoff, C. Robl, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1420-1421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1350-1352.
- [47] A. Schmidpeter, G. Jochem, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 471-474.
- [48] G. Jochem, A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 931-935.
- [49] G. Jochem, A. Schmidpeter, H. Nöth, *Z. Naturforsch. Sect. B* **1996**, *51*, 267-276.
- [50] A. Schmidpeter, G. Jochem, C. Klinger, C. Robl, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 87-102.
- [51] H. Schmidbaur, H. J. Kraus, C. Krüger, C. Zybilla, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1955-1962.
- [52] C. Zybilla, *Se- und S-stabilisierte Ylide des Phosphors: Synthesen, Eigenschaften, sterische Effekte und Komplexchemisches Verhalten* Dissertation, München, **1983**.
- [53] O. I. Kolodiaznyi, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1855-1929, S.1901.
- [54] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 957-958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 944.
- [55] A. R. Bassindale, P. G. Taylor, *The chemistry of organic silicon compounds in "The chemistry of Functional Groups"* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), J. Wiley, Chichester, **1989**, 1. Aufl., Bd. 2, Kapitel 14, S. 893-963.
- [56] C. G. Pitt, *J. Organomet.Chem.* **1973**, *61*, 49-71.
- [57] H. Schmidbaur, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3007-3018.
- [58] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1032-1050.
- [59] M., R. Churchill, F. J. Rotella, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2614-2621.

- [60] D. J. Ager, *Synthesis* **1984**, 384-398.
- [61] D. J. Ager, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1986**, 183-194.
- [62] G. Frenking, S. Fau, C. M. Marchand, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6648-6655.
- [63] S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1985**, 837-840.
- [64] J. Sundermeyer, D. Runge, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1328-1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1255-1257.
- [65] J. Sundermeyer, D. Runge, J. S. Field, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 679-682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 678-681.
- [66] V. Schulze, Brönstrup M., V. P. W. Böhm, P. Schwerdtfeger, M. Schimeczek, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 869-871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, *37*, 824-826.
- [67] G. Boche, M. Schimeczek, J. Cioslowski, P. Piskorz, *Eur. J. Chem.* **1998**, 1851-1860.
- [68] A. Müller, M. Marsch, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, G. Boche, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1639-1640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1518-1520.
- [69] D. Seyferth, J. K. Heeren, G. Singh, S. O. Grim, W. B. Hughes, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 267-274.
- [70] D. Seyferth, J. K. Heeren, S. O. Grim, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4783-4784.
- [71] G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory, W. Drischel, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 689-697.
- [72] J. Wolinsky, K. L. Erickson, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2208-2211.
- [73] M. Matsumoto, K. Kuroda, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4021-4024.
- [74] G. Stork, K. Zhao, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2173-2174.
- [75] H. J. Bestmann, H. C. Rippel, R. Dostalek, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5261-5262.
- [76] H. J. Bestmann bezeichnete Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid auch als "Wunderbase"., *Heidelberg, Juli 1997, Symposium zum 100. Geburtstag von Georg Wittig.*
- [77] H. C. Rippel, *Vinylidide und Vinylzinnverbindungen als Synthesebausteine* Dissertation, Erlangen-Nürnberg, **1991**.
- [78] H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 58-63.
- [79] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, <sup>13</sup>C - NMR - Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, New York, **1984**, S. 149 ff.
- [80] H. Schmidbaur, B. Milewski-Mahrla, A. Schier, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 722-731.
- [81] F. S. Stephens, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5640-5650.
- [82] D. G. Gilheany, *Structure and bonding in phosphonium ylides, salts and phosphoranes* in " The chemistry of organophosphorus compounds" (Hrsg.: F. R. Hartley), New York, **1994**, Bd. 3, Kapitel 1, S. 1.
- [83] H. Gilman, R. A. Tomasi, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3647-3650.
- [84] H. Schmidbaur, H. Stühler, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 321.
- [85] H. J. Bestmann, A. Bomhard, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 545-546.
- [86] H. J. Bestmann, R. Dostalek, R. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2081-2084.
- [87] H. J. Bestmann, A. Bomhard, R. Dostalek, R. Pichl, R. Riemer, R. Zimmermann, *Synthesis* **1992**, 787-792.
- [88] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 609-613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 583.

- [89] Y. Apeloig, *The chemistry of organic silicon compounds-Theoretical Aspects of organosilicon Compounds* in "The chemistry of Functional Groups" (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), J. Wiley, Chichester, **1989**, 1. Aufl., Bd. 1, Kapitel 2, S. 57-213.
- [90] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 543-549.
- [91] E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, H. Schmidbaur, B. Zimmergasser, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1637-1645.
- [92] A. G. Brook, M. A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, S. 71-152.
- [93] R. Dostalek, *Synthese und Reaktionen von 1-(Trimethylsilyl)-alkylen-triphenylphosphoranen* Dissertation, Erlangen-Nürnberg, **1991**.
- [94] X. Y. Li, J. S. Hu, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6317-6320.
- [95] D. Steinborn, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 392-412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 401-421.
- [96] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735-746.
- [97] H. Schmidbaur, D. Neugebauer, A. Schier, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2173-2179.
- [98] I. A. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 377-383.
- [99] R. Fandos, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, *10*, 59-60.
- [100] H. Schmidbaur, R. Pichl, *Z. Naturforsch. Sec. B.* **1985**, *40*, 352-356.
- [101] H. Schmidbaur, G. Müller, R. Pichl, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 572-573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 574-575.
- [102] H. Schmidbaur, G. Müller, R. Pichl, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 39-44.
- [103] K. A. Hughes, P. G. Dopico, M. Sabat, M. G. Finn, *Angew. Chem.* **1993**, *32*, 603-605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 554-555.
- [104] K. A. Reynolds, P. G. Dopico, M. J. Sundermann, K. A. Hughes, M. G. Finn, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1298-1299.
- [105] M. S. Brody, R. M. Williams, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3429-3434.
- [106] H. J. R. Deboer, O. S. Akkermann, F. Bickelhaupt, P. Czisch, G. Erker, C. Krüger, R. Mynott, J. M. Wallis, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 641-643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 639-640.
- [107] L. M. Engelhard, R. I. Papasergio, C. L. Rastow, A. H. White, *Organometallics* **1984**, *3*, 18.
- [108] A. Clearfield, A. K. Warner, C. H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal, I. Bernal, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1622-1629.
- [109] A. A. Danopoulos, C. J. Longley, G. Wilkinson, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2657-2670.
- [110] W. A. Nugent, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 965-969.
- [111] D. S. Edwards, L. V. Biondi, M. R. Churchill, R. R. Schrock, J. W. Ziller, *Organometallics* **1983**, *2*, 1505-1513.
- [112] V. Saboonchian, A. A. Danopoulos, A. Gutierrez, G. Wilkinson, D. J. Williams, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2241-2253.
- [113] D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 239-482, S. 261.
- [114] J. Sundermeyer, K. Weber, O. Nürnberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1631-1633.
- [115] A. Maercker, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1278.
- [116] G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1279.
- [117] H. Berke, R. Birk, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. Teil B.* **1984**, 1380-1388.

- [118] J. L. Hubbard, W. K. McVicar, *Organometallics* **1990**, 9, 2683-2694.
- [119] W. L. Elcesser, M. Sörlie, J. L. Hubbard, *Organometallics* **1996**, 15, 2534-2542.
- [120] A. Gutierrez, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1990**, 9, 2081-2096.
- [121] W. A. Herrmann, H. Ding, F. E. Kühn, W. Scherer, *Organometallics* **1998**, 17, 2751-2757.
- [122] H. W. Roesky, D. Hesse, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 757-759.
- [123] G. Fritz, U. Braun, W. Höhle, W. Schick, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 472, 45-68.
- [124] J. March, *Advanced Organic Chemistry - Reactions, Mechanisms and Structures*, J. Wiley, New York, **1992**, 4. . Aufl., S. 620 ff.
- [125] J. March, *Advanced Organic Chemistry - Reactions, Mechanisms and Structures*, J. Wiley, New York, **1992**, 4. . Aufl., S. 621 ff.
- [126] H. Schmidbaur, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 150-159.
- [127] H. Schmidbaur, W. Malisch, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 84-85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 77.
- [128] O. I. Kolodiaznyi, *Phosphorus Ylides*, Wiley - VCH, Weinheim, **1999**, 1. Aufl., S. S.201.
- [129] H. J. Cristau, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1299-1313.
- [130] R. E. Cramer, M. A. Bruck, J. W. Gilje, *Organometallics* **1986**, 5, 1496-1499.
- [131] H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 64-65; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 79-81.
- [132] H. J. Bestmann, T. Röder, M. Bremer, D. Löw, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 199-202.
- [133] A. M. van Leusen, B. A. Reith, A. J. W. Iedema, J. Strating, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **1972**, 91, 37-49.
- [134] S. Goumri-Magnet, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 710-712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 678-680.
- [135] K. A. Brown Wensley, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J. R. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 1733-1744.
- [136] E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4880-4890.
- [137] D. L. Hughes, J. F. Payack, D. Cai, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *Organometallics* **1996**, 15, 663-667.
- [138] N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6392-6394.
- [139] B. Breit, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 467-470; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 465-468.
- [140] K. A. Reynolds, P. G. Dopico, M. S. Brody, M. G. Finn, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2564-2573.
- [141] M. Yus, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 155-161.
- [142] R. Appel, J. Peters, R. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 475, 18-26.
- [143] R. Appelt, G. Haubrich, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2063-2075.
- [144] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie* Teubner Studienbücher: Chemie, 3. Aufl., Kapitel 5.1, S. 36 ff.
- [145] K. A. Reynolds, M. G. Finn, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2574-2593.
- [146] H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2661-2664.
- [147] S. Schmidt, J. Sundermeyer, F. Möller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 157-166.
- [148] S. Schmidt, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 127-138.



- [149] S. Schmidt, Dissertation in Vorbereitung, Würzburg.
- [150] D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 42, 239-482.
- [151] H. T. Chiu, S. H. Chuang, C. E. Tsai, G. H. Lee, S. M. Peng, *Polyhedron* **1998**, 17, 2187-2190.
- [152] W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 579-580.
- [153] T. C. Jones, A. J. Nielson, C. E. F. Rickard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 205-206.
- [154] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, L. S. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4879-4884.
- [155] R. Fandos, S. Garciablanco, M. Gomez, S. Martinez-Carrera, P. Royo, J. Sanzaparicio, *Organometallics* **1987**, 6, 1581-1583.
- [156] F. Takusagawa, T. F. Koetzle, P. R. Sharp, R. R. Schrock, *Acta Cryst. Sec. C* **1988**, 44, 439-443.
- [157] M. Steiner, H. Grützmacher, H. Pritzkow, L. Zsolnai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 285-286.
- [158] A. J. Deeming, D. Nuel, N. I. Powell, C. Whittaker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 757-764.
- [159] G. Facchin, L. Zanotto, R. Bertani, G. Nardin, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 245, 157-166.
- [160] M. Booi, B. J. Deelman, R. Duchateau, D. S. Postma, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, 12, 3531-3540.
- [161] J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Lagunas, P. G. Jones, E. Bembenek, *Organometallics* **1994**, 13, 1243-1250.
- [162] C. Caballero, J. A. Chavez, O. Goknur, I. Lochel, B. Nuber, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, P. Alburquerque, L. Eguren, R. P. Korswagen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, 329-354.
- [163] G. R. Clark, W. R. Roper, A. H. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 273, C17-C19.
- [164] M. Veith, V. Huch, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 263-279.
- [165] H. Schumann, F. W. Reier, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 95, 43-48.
- [166] M. L. Illingsworth, J. L. Burmeister, W. C. Fultz, A. L. Rheingold, J. A. Teagle, *Organometallics* **1983**, 2, 1364-1369.
- [167] E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennega, G. Oehme, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 854-855.
- [168] E. J. Corey, J. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4724-4725.
- [169] E. J. Corey, J. Kang, K. Kyler, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 555-558.
- [170] B. Schaub, T. Jenny, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4097-4100.
- [171] B. Schaub, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1623-1626.
- [172] M. Schlosser, J. Respondek, B. Schaub, H. B. Tuong, *Chimia* **1983**, 37, 10-11.
- [173] M. Schlosser, T. Kadibelban, G. Steinhoff, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, 743, 25-41.
- [174] M. Schlosser, T. Kadibelban, G. Steinhoff, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 968.
- [175] M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer, *Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry* in "Physical Organometallic Chemistry", J. Wiley & Sons, Chichester, **1996**, 1. Aufl., S. 250 ff.
- [176] M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer, *Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry* in "Physical Organometallic Chemistry", J. Wiley & Sons, Chichester, **1996**, 1. Aufl., S. 260 ff.
- [177] S. Wingerter, H. Gornitzka, G. Bertrand, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 173-178.
- [178] V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 879-933.

- [179] M. Gray, B. J. Chapell, J. Felding, N. J. Taylor, V. Snieckus, *Synlett* **1998**, 422-424.
- [180] A. Steiner, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1908-1910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1752-1754.
- [181] D. R. Armstrong, M. G. Davidson, D. Moncrieff, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 514-516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 478-481.
- [182] J. Sundermeyer, K. Weber, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 751-753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 731-733.
- [183] J. Sundermeyer, K. Weber, H. Werner, N. Mahr, G. Bringmann, O. Schupp, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, C37-C40.
- [184] M. Steiner, H. Pritzkow, H. Grützmacher, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1177-1183.
- [185] U. Kunze, R. Merkel, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *219*, 69-79.
- [186] U. Kunze, R. Merkel, W. Winter, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 300-301; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 290-291.
- [187] U. Kunze, R. Merkel, W. Winter, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 301-302; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 291-292.
- [188] U. Kunze, R. Merkel, W. Winter, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3653-3662.
- [189] W. Winter, U. Kunze, R. Merkel, *Z. Naturforsch. Sect. B.* **1983**, *38*, 747-751.
- [190] U. Kunze, W. Conzelmann, H. Jawad, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *516*, 93-101.
- [191] S. Wilker, C. Laurent, C. Sarter, C. Puke, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7293-7294.
- [192] C. Puke, G. Erker, N. C. Aust, E. U. Würthwein, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4863-4864.
- [193] I. V. Borisova, N. N. Zemlyanskii, A. K. Shestakova, Y. A. Ustynyuk, *Mendeleev Commun.* **1996**, 90-92.
- [194] I. V. Borisova, N. N. Zemlyansky, A. K. Shestakova, Y. A. Ustynyuk, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 2053-2054.
- [195] O. I. Kolodiaznyi, *Phosphorus Ylides*, Wiley - VCH, Weinheim, **1999**, 1. Aufl., S. 37.
- [196] S. Trippett, D. M. Walker, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3874-3876.
- [197] H.-J. Bestmann, S. Pfohl, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 750-751; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 762-763.
- [198] R. E. Cramer, J. H. Jeong, J. W. Gilje, *Organometallics* **1987**, *6*, 2010-2012.
- [199] R. Serrano, G. H. Llinas, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 37-40.
- [200] A. J. Brattesani, E. Maverick, O. J. Muscio, T. L. Jacobs, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7346-7349.